



## **TUGAS AKHIR - TL 141584**

### **STUDI VARIASI UKURAN BUTIR $\text{CaCO}_3$ PADA PROSES DESULFURISASI KOKAS PETROLEUM YANG TERKALSINASI MENGGUNAKAN REAKTOR *ROTARY* *AUTOCLAVE***

DONNY PRATOMO  
NRP 2713 100 036

Dosen Pembimbing  
Sungging Pintowantoro, Ph. D  
Fakhreza Abdul, ST., MT.

JURUSAN TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI  
Fakultas Teknologi Industri  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
Surabaya  
2017



## **FINAL PROJECT – TL 141584**

# **STUDY OF VARIOUS GRAIN SIZE $\text{CaCO}_3$ ON DESULPHURISATION PROCESS OF CALCINED PETROLEUM COKE USING ROTARY AUTOCLAVE REACTOR**

DONNY PRATOMO  
NRP. 2713 100 036

Advisor  
Sungging Pintowantoro, Ph. D  
Fakhreza Abdul, ST., MT.

DEPARTMENT OF MATERIALS AND METALLURGICAL  
ENGINEERING  
Faculty of Industrial Technology  
Sepuluh Nopember Institute of Technology  
Surabaya  
2017

**STUDI VARIASI UKURAN BUTIR  $\text{CaCO}_3$  PADA PROSES  
DESULFURISASI KOKAS PETROLEUM YANG  
TERKALSINASI MENGGUNAKAN REAKTOR *ROTARY*  
*AUTOCLAVE***

**TUGAS AKHIR**

Diajukan untuk memenuhi salah satu syarat  
memperoleh gelar Sarjana Teknik  
pada  
Bidang Studi Metalurgi Ekstraksi  
Program Studi S-1 Jurusan Teknik Material dan Metalurgi  
Fakultas Teknologi Industri  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh :

**DONNY PRATOMO**

NRP. 2713 100 036

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

Sungging Pintowantoro, Ph. D..... (Pembimbing I)

Fakhreza Abdul, ST..... (Pembimbing II)



# **STUDI VARIASI UKURAN BUTIR $\text{CaCO}_3$ PADA PROSES DESULFURISASI KOKAS PETROLEUM YANG TERKALSINASI MENGGUNAKAN REAKTOR *ROTARY* *AUTOCLAVE***

Nama : Donny Pratomo  
NRP : 2713 100 036  
Jurusan : Teknik Material dan Metalurgi  
Dosen Pembimbing : Sungging Pintowantoro, Ph. D  
Fakhreza Abdul, ST., MT.

## **Abstrak**

*Calcined Petroleum Coke (CPC)* salah satu bahan bakar yang banyak didapatkan dari hasil pengolahan minyak bumi terutama untuk sektor industri. Proses desulfurisasi diharapkan dapat menekan unsur sulfur serendah-rendahnya yang dapat menyebabkan banyak kerugian pada sektor industri tersebut. Penelitian ini bertujuan untuk menganalisis pengaruh ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  terhadap kadar sulfur, karbon, dan ikatan molekul dalam *CPC*. Sampel yang digunakan adalah *CPC* 200 mesh yang direndam dengan  $\text{NaOH}$  3,5 M selama 2 jam, dicampurkan dengan  $\text{CaCO}_3$  dengan variasi ukuran butir 0,9 mm; 2,24 mm; dan 4,5 mm. Alat yang digunakan adalah reaktor *rotary autoclave* pada temperatur proses  $900^\circ\text{C}$  selama 6 jam. Hasilnya, semakin kecil ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  maka semakin besar kemampuan desulfurisasi pada *CPC* yaitu hasil tertinggi %S sebesar 0,194% dengan derajat desulfurisasi 45,66%. Kedua, efek penambahan  $\text{CaCO}_3$  tidak terlalu berpengaruh pada kehadiran karbon. Kadar karbon yang tertinggi pada ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  0,9 mm sebesar 97,026%. Ketiga, temperatur  $900^\circ\text{C}$  dan molaritas  $\text{NaOH}$  3,5 sudah cukup memutus ikatan kimia sulfur organik.

**Kata kunci : Desulfurisasi, *Calcined Petroleum Coke*,  $\text{CaCO}_3$**

**STUDY OF VARIOUS GRAIN SIZE  $\text{CaCO}_3$  ON  
DESULPHURISATION PROCESS OF CALCINED  
PETROLEUM COKE USING ROTARY AUTOCLAVE  
REACTOR**

Name : Donny Pratomo  
NRP : 2713 100 036  
Departement : Materials and Metallurgical Engineering  
Advisor : Sungging Pintowantoro, Ph. D  
Fakhreza Abdul, ST., MT.

**Abstract**

*Calcined Petroleum Coke (CPC) is type of fuel which many found at result of oil refine processing. Desulphurisation process in CPC is aim to decrease the sulphur exist in CPC as low as possible. This research is aim to analyze effect additive substance grain size of  $\text{CaCO}_3$  to the presence of sulphur, carbon, and molecule bond in CPC. The instrument in this research is rotary autoclave with temperature  $900^\circ\text{C}$  during 6 hours. The grain size of  $\text{CaCO}_3$  as variable used are variation 0,9 mm, 2,24 mm, dan 4,5 mm in each process. The result is the lower grain size of  $\text{CaCO}_3$ , increase the desulphurisation ability. The %S after desulphurisation process is 0,194% with desulphurisation degree 45,66%. Second, effect additive  $\text{CaCO}_3$  not much influence for presence of carbon. Higher %C at grain size  $\text{CaCO}_3$  is 97,026%. Third point, temperature  $900^\circ\text{C}$  and molarity of NaOH is 3,5 in desulphurisation process is effective to break the chemical bond of organic sulphur in Calcined Petroleum Coke.*

**Key word : Desulphurization, Calcined Petroleum Coke,  $\text{CaCO}_3$**

## KATA PENGANTAR

Assalamu'alaikum Wr. Wb.

Puji dan syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT, karena Rahmat dan Hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan laporan Tugas Akhir yang berjudul “***Studi Variasi Ukuran Butir  $\text{CaCO}_3$  pada Proses Desulfurisasi Kokas Petroleum yang Terkalsinasi menggunakan Reaktor Rotary Autoclave***”. Tugas akhir ini disusun dan diajukan sebagai syarat untuk menyelesaikan studi Program Sarjana (S1) Jurusan Teknik Material dan Metalurgi Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) Surabaya.

Penulis menyadari bahwa dalam penulisan ini masih jauh dari kesempurnaan. Namun demikian, penulis dapat menyelesaikan laporan ini secara lengkap berkat adanya perhatian, bimbingan, dukungan, dan petunjuk dari berbagai pihak. Pasti dalam penulisan laporan ini masih terdapat kekurangan dan kesalahan. Untuk itu, saran dan kritik yang membangun sangat diharapkan.

Akhirnya semoga laporan tugas akhir ini dapat memberikan manfaat kepada berbagai pihak dalam rangka pembelajaran dan pengoptimalan kemajuan industri serta bagi sesama mahasiswa yang menggeluti bidang metalurgi ekstraksi.

Wassalamu'alaikum Wr. Wb.

Surabaya, 10 Januari 2017

*Penulis*

## DAFTAR ISI

<b>HALAMAN JUDUL.....</b>	<b>i</b>
<b>LEMBAR PENGESAHAN.....</b>	<b>v</b>
<b>ABSTRAK.....</b>	<b>vii</b>
<b>KATA PENGANTAR .....</b>	<b>xi</b>
<b>DAFTAR ISI.....</b>	<b>xiii</b>
<b>DAFTAR GAMBAR .....</b>	<b>xvii</b>
<b>DAFTAR TABEL.....</b>	<b>xix</b>
<b>BAB I PENDAHULUAN .....</b>	<b>1</b>
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Rumusan Masalah .....	3
1.3 Batasan Masalah.....	3
1.4 Tujuan Penelitian.....	4
1.5 Manfaat Penelitian.....	4
1.6 Sistematika Penulisan.....	5
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA .....</b>	<b>7</b>
2.1 Petroleum Coke .....	7
2.1.1 Komposisi <i>Green Petroleum Coke</i> .....	11
2.1.2 Petroleum Coke Grade .....	12
2.1.3 Proses Pengokasan .....	14
2.2 Sodium Hidroksida (NaOH).....	16
2.2.1 Karakteristik NaOH.....	16
2.2.2 NaOH pada Proses Desulfurisasi .....	18
2.2.3 Pengaruh Variasi Proses Dalam Proses Hidrodesulfurisasi Coke dengan NaOH .....	19
2.3 Sulfur .....	20
2.3.1 Sifat Sulfur .....	20
2.3.2 Ikatan Sulfur .....	21
2.4 Desulfurisasi .....	23
2.4.1 Mekanisme Desulfurisasi Termal.....	23

2.4.2 Mekanisme Hidrodesulfurisasi .....	24
2.4.3 Mekanisme Desulfurisasi Termal dan Hidrodesulfurisasi.....	26
2.4.4 Tujuan Proses Desulfurisasi .....	30
2.5 Kajian Mengenai Penelitian <i>Petroleum Coke</i> .....	32
<b>BAB III METODOLOGI PENELITIAN.....</b>	<b>35</b>
3.1 Diagram Alir Penelitian .....	35
3.2 Bahan Penelitian .....	36
3.3 Peralatan Penelitian .....	36
3.4 Pelaksanaan Penelitian .....	38
3.4.1 Preparasi Sampel .....	38
3.4.2 Perendaman NaOH.....	38
3.4.3 Proses Pemanasan.....	38
3.4.4 Pencucian.....	38
3.4.5 Pengeringan.....	38
3.4.6 Karakterisasi.....	39
3.5 Rancangan Penelitian .....	39
<b>BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN .....</b>	<b>41</b>
4.1 Karakteristik Material Dasar.....	41
4.1.1 Calcined Petroleum Coke .....	41
4.1.2 Kalsium Karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ).....	43
4.2 Pengaruh Ukuran Butir Kalsium Karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) Terhadap Kadar Sulfur Produk .....	45
4.3 Pengaruh Ukuran Butir Kalsium Karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) Terhadap Kadar Karbon Produk.....	50
4.4 Pengaruh Ukuran Butir Kalsium Karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) Terhadap Ikatan Organik .....	51
4.5 Pengaruh Ukuran Butir Kalsium Karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) Terhadap <i>Yield</i> Produk .....	55
<b>BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....</b>	<b>57</b>
5.1 Kesimpulan.....	57
5.2 Saran .....	57



<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>59</b>
<b>LAMPIRAN.....</b>	<b>61</b>
<b>UCAPAN TERIMA KASIH.....</b>	<b>73</b>
<b>BIODATA PENULIS.....</b>	<b>75</b>

## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar 2.1</b> <i>Sponge iron</i> (kiri) dan <i>shot coke</i> (kanan).....	13
<b>Gambar 2.2</b> <i>Puget Sound Refinery Unit</i> <i>delayed coking</i> milik Shell.....	15
<b>Gambar 2.3</b> Exxon Mobil <i>Flexi-coking unit</i> di Rotterdam, Belanda.....	16
<b>Gambar 2.4</b> <i>Fluid coking system</i> .....	16
<b>Gambar 2.5</b> Sulfur .....	21
<b>Gambar 2.6</b> Struktur kimia tiofena .....	30
<b>Gambar 3.1</b> Diagram alir metode penelitian.....	35
<b>Gambar 4.1</b> <i>Calcined petroleum coke (CPC)</i> .....	40
<b>Gambar 4.2</b> Batu kapur <i>limestone</i> .....	43
<b>Gambar 4.3</b> Grafik hubungan antara variabel ukuran butir $\text{CaCO}_3$ dengan persentase sulfur pada <i>CPC</i> .....	46
<b>Gambar 4.4</b> Grafik hubungan antara ukuran butir $\text{CaCO}_3$ dengan derajat desulfurisasi.....	49
<b>Gambar 4.5</b> Grafik kadar karbon setiap <i>treatment</i> .....	50
<b>Gambar 4.6</b> Grafik hasil pengujian FT-IR pada ukuran butir $\text{CaCO}_3$ 0,9 ; 2,24 ; dan 4,5 (mm).....	52

## DAFTAR TABEL

<b>Tabel 2.1</b> Komposisi <i>green petroleum coke</i> .....	11
<b>Tabel 2.2</b> Komposisi <i>green petroleum coke</i> dan <i>calcined petroleum coke</i> .....	12
<b>Tabel 2.3</b> Karakteristik NaOH.....	17
<b>Tabel 3.1</b> Rancangan Penelitian .....	39
<b>Tabel 3.2</b> Jadwal Penelitian .....	40
<b>Tabel 4.1</b> Komposisi <i>CPCnon treatment</i> .....	42
<b>Tabel 4.2</b> Komposisi <i>limestone</i> .....	44
<b>Tabel 4.3</b> Variabel ukuran butir <i>limestone</i> ( $\text{CaCO}_3$ ).....	45
<b>Tabel 4.4</b> Hasil pengujian XRF untuk variabel ukuran butir $\text{CaCO}_3$ dan tanpa <i>treatment</i> .....	45
<b>Tabel 4.5</b> Persentase penurunan kadar sulfur .....	48
<b>Tabel 4.6</b> Kadar karbon produk setiap <i>treatment</i> .....	50
<b>Tabel 4.7</b> Analisis daerah serapan dan ikatan organik <i>CPC</i> untuk masing-masing variabel ukuran butir $\text{CaCO}_3$ .....	53
<b>Tabel 4.8</b> Analisa persentase <i>yield</i> .....	55

# BAB 1

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

*The Super Biodiversity State* merupakan julukan dari dunia untuk Indonesia, dimana kekayaan flora atau fauna-nya sangat melimpah serta kekayaan alam-nya. Hasil dari sumber alam Indonesia ada pula berupa hasil tambang dan minyak bumi. Minyak Bumi adalah campuran dari berbagai jenis hidrokarbon (Ratna, 2010). Adapun hasil dari minyak bumi, yaitu berupa premium (motor gasoline), kerosin, avtur, solar, minyak, naphta, LPG, *wax*. Apabila diolah, potensi ini akan mendatangkan keuntungan baik secara langsung maupun tidak langsung. Persebaran infrastruktur untuk pengolahan Minyak bumi hampir merata di Indonesia (Djmigas,2008). Kebutuhan energi untuk bahan bakar dibutuhkan pada sektor transportasi ataupun bahan bakar dalam pembangkit listrik dan keperluan industri. Hemat energi hemat biaya, merupakan tagline yang sering muncul pada layanan iklan masyarakat dari Kementrian Energi Sumber Daya Mineral (ESDM) ([esdm.go.id](http://esdm.go.id)). Diketahui bersama cadangan bahan bakar migas (BBM) dalam negeri semakin berkurang. Otomatis, hal ini mengisyaratkan agar upaya untuk mencari bahan bakar yang bisa menggantikan BBM. Hasil minyak bumi selain solar, premium, avtur, minyak, dan LPG, ada pula hasil yang berpotensi yaitu *petroleum coke*. *Petroleum coke* adalah hasil karbonisasi dari fraksi didih karbon yang terbentuk dalam proses pengolahan minyak bumi (USU, 2011).

Salah satu jenis kokas adalah *Calcined Petroleum Coke* (CPC). CPC dibuat dari *green coke* yang terkalsinasi pada pemanasan di *rotary kiln* dengan disemprotkan gas panas atau *rotary hearth* pada temperatur tinggi, yaitu sekitar 1300-1500°C. Pemanasan tinggi bertujuan untuk menghilangkan kelembaban, *Volatile Matter* (VM), meningkatkan densitas, meningkatkan



## BAB I PENDAHULUAN

---

kekuatan fisik, konduktivitas elektrik, dan tentunya meningkatkan kadar unsur karbon pada material sampai 95%. (Khashayar dkk, 2014).

Kegunaan dari *CPC* banyak digunakan untuk industri pengolahan lain, seperti pengolahan aluminium, sebagai carburizer pada pengolahan besi tuang kelabu, industri pembuatan baterai kering, dan industri serat karbon. Salah satunya pada Aluminium, selama lebih dari 120 tahun proses elektrolisis Hall Heroult digunakan untuk memproduksi Aluminium menggunakan anoda *CPC*. Untuk dapat digunakan sebagai anoda, *CPC* harus memiliki kadar *ash* maksimal 0,3%, sulfur maksimal 3 % dan karbon minimal 97%. Pada smelter, kadar sulfur *CPC* sangat kritis karena smelter harus beroperasi dengan emisi gas  $\text{SO}_2$  yang terbatas. Oleh karena itu kadar unsur sulfur dalam *CPC* terbatas antara 1,8-3%. (Les Edwards, 2014).

Pada tahun 2005, sebanyak 13 MT dari 16 MT *CPC* digunakan dalam produksi aluminium, dimana *CPC* hasil dari *green coke* yang terkalsinasi dengan jumlah 60 MT. Pengguna *CPC* terus meningkat tiap tahunnya. Pada tahun 2010, permintaan *CPC* sebesar 20 MT hanya untuk industri produksi aluminium saja (Morten Sorlie dkk, 2007). Melihat penggunaan pada aluminium, permintaan kebutuhan *CPC* akan terus meningkat tiap tahunnya, mengingat pengguna *CPC* tidak hanya pada industri aluminium. Dalam sektor industri pengolahan, unsur sulfur sangat dihindari karena pada produk, terutama aluminium dan baja, bisa menyebabkan sifat getas. Semakin rendah unsur sulfur dari suatu *CPC* ataupun produk semakin tinggi juga kualitasnya, yang demikian tinggi juga nilai jualnya.

Melihat pentingnya kadar sulfur dalam *CPC*, maka proses pengurangan sulfur pada *CPC* sangat diperlukan. Penelitian desulfurisasi *CPC* yang dilakukan oleh Mardhyanto A. T menggunakan alkali metal  $\text{NaOH}$  3,5 M menghasilkan, persentase sulfur dan derajat desulfurisasi tertinggi adalah pada



## BAB I PENDAHULUAN

---

temperatur 900°C dengan kadar sulfur 0.1479% dan presentase penurunan kadar sulfur sebesar 58.51 %. (Mardhyanto, 2016)

Dari penelitian tersebut, ada pula permasalahan yang timbul yaitu terjadinya *reverse reaction* dikarenakan kondisi reaktor yang vakum. Dengan penambahan  $\text{CaCO}_3$  diharapkan *reverse reaction* tidak terjadi, karena sulfur pada  $\text{Na}_2\text{S}$  hasil dari reaksi dengan NaOH berikatan dengan kalsium (Ca) yang menghasilkan CaS. Dan pada temperatur diatas 700°C, presentase penurunan kadar sulfur dalam proses desulfurisasi mulai menurun dan  $\text{Na}_2\text{S}$  akan mengalami *reverse reaction* sehingga kembali membentuk ikatan C-S baru yang stabil (George, Zacheria M; Schneider, Linda G, 1982). Hal tersebutlah yang melatar-belakangi tujuan penelitian dengan perlunya *irreversible reaction*, yakni penambahan kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) pada proses desulfurisasi CPC menggunakan NaOH pada temperatur 900°C agar bisa menghasilkan CPC rendah sulfur.

### 1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan penjelasan pada latar belakang diatas, maka rumusan masalah dalam Tugas Akhir ini antara lain adalah :

1. Bagaimana pengaruh variasi ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  terhadap kadar sulfur pada hasil proses desulfurisasi *calcined petroleum coke*?
2. Bagaimana pengaruh variasi ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  terhadap kadar karbon pada hasil proses desulfurisasi *calcined petroleum coke*?
3. Bagaimana pengaruh variasi ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  terhadap ikatan kimia sulfur organik pada hasil proses desulfurisasi *calcined petroleum coke*?

### 1.3 Batasan Masalah

Untuk menganalisa masalah pada penelitian ini terdapat beberapa batasan masalah, yaitu :



## BAB I PENDAHULUAN

---

1. Ukuran *calcined petroleum coke* dianggap homogen untuk semua proses.
2. Kadar sulfur dalam *calcined petroleum coke* dianggap homogen.
3. Kadar karbon dalam *calcined petroleum coke* dianggap homogen.
4. Kadar  $\text{CaCO}_3$  dianggap sama untuk semua proses.
5. Pengaruh lingkungan dianggap tidak berpengaruh.
6. Kinerja serta kondisi alat dianggap sama untuk semua proses.
7. Pengaruh kelembaban dalam *blast burner* diabaikan.
8. Dalam perhitungan secara teori, sistem yang bekerja dalam kondisi *steady state*.

### 1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini antara lain :

1. Menganalisa pengaruh variasi ukuran butir terhadap kadar sulfur pada hasil proses desulfurisasi *calcined petroleum coke*.
2. Menganalisa pengaruh variasi ukuran butir terhadap kadar karbon pada hasil proses desulfurisasi *calcined petroleum coke*.
3. Menganalisa pengaruh variasi ukuran butir terhadap ikatan kimia sulfur organik pada hasil proses desulfurisasi *calcined petroleum coke*.

### 1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat penelitian ini diharapkan dapat memberikan gambaran dari ukuran butir dalam proses desulfurisasi *calcined petroleum coke* sehingga dapat diketahui ukuran butir yang optimal untuk menghasilkan sulfur yang sedikit.



### 1.6 Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan tugas akhir terbagi dalam lima bab, yaitu :

#### BAB I PENDAHULUAN

Bab ini berisi tentang latar belakang penelitian, perumusan masalah, batasan masalah, tujuan penelitian, manfaat penelitian, dan sistematika penulisan laporan hasil penelitian.

#### BAB II TINJAUAN PUSTAKA

Bab ini berisi tentang teori – teori dari literatur yang berhubungan dan menunjang analisa permasalahan dalam penelitian ini.

#### BAB III METODOLOGI PENELITIAN

Bab ini berisi rancangan penelitian, prosedur pelaksanaan, spesifikasi peralatan, dan material uji.

#### BAB IV ANALISIS DAN PEMBAHASAN

Bab ini berisi analisa data dari pelaksanaan dan hasil dari proses desulfurisasi *petroleum coke*.

#### BAB V KESIMPULAN

Bab ini berisi kesimpulan dari analisis data hasil yang telah didapat dan saran untuk penelitian selanjutnya.

#### LAMPIRAN





*(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)*

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1 Petroleum Coke**

*Green petroleum coke* merupakan material dengan kadar karbon yang tinggi. Hal ini dihasilkan oleh kokas dari bahan baku yang diperoleh penyulingan minyak primer dan sekunder (Heek, 2000). Tujuan utama dari penyulingan minyak bumi adalah untuk menghasilkan lebih banyak bahan bakar cair seperti bensin dan produk menengah dari minyak mentah. Sangat sedikit perhatian terhadap kualitas kokas petroleum sebagai hasil sampingan dari proses tersebut. Adapun bentuk dari petroleum coke adalah berbentuk granular yang dipisahkan selama pemurnian minyak mentah (Joseph, 2015). *Petroleum coke* yang diproduksi dalam proses pemurnian disebut *green petroleum coke*. Ini dapat digunakan secara langsung sebagai sebagai bahan bakar dan umumnya dibakar bersamaan dengan batubara di perusahaan pembangkit listrik dan boiler yang ada di industri lain seperti pabrik semen, pabrik kaca, dan pabrik plastic. Tetapi di sisi lain, permintaan untuk kokas petroleum dengan kadar sulfur rendah berkualitas tinggi terus meningkat di banyak industri seperti industri aluminium dan industri baja, yang menggunakan kokas petroleum dalam bentuk karbon dan grafit elektroda. (Stockman, Lorne; Turnbull, David; Kretzmann, Stephen, 2013)

*Green petroleum coke* memiliki warna hitam padat tersusun dari unsur utama karbon dan beberapa unsur lain dengan kadar rendah seperti sulfur, logam, dan *volatile matter*. Industri minyak bumi dan regulator federal mengkarakterisasi *green petroleum coke* sebagai “co-product” karena *green petroleum coke* memiliki beberapa nilai komersial sebagai bahan bakar boiler. Hampir setengah dari perusahaan pabrik penyulingan minyak menggunakan proses *coking*. Pabrik penyulingan minyak juga memproduksi *green petroleum coke* sebagai *by-product*



## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

---

katalis yang pada akhirnya akan dikonsumsi sebagai bahan bakar oleh perusahaan penyulingan minyak.

Bahan baku yang paling umum digunakan untuk menghasilkan *green petroleum coke* adalah minyak mentah (*Crude Oil*). Bahan baku tersebut dipanaskan dan diberi tekanan (485-505°C pada 400 kPa) yang menciptakan cairan minyak bumi dan aliran produk gas. Bahan yang tersisa dari proses ini adalah bahan karbon yang terkonsentrasi dalam fasa padat. Hasil residu inilah yang disebut *green petroleum coke*. *Green petroleum coke* terbentuk dari dua reaksi dasar, yaitu Dealkilasi dan Dehidrogenasi. Dealkilasi ketika senyawa dengan berat molekul tinggi seperti aspalin dan resin ingin ditingkatkan dengan unit coker pada temperatur tinggi, residu karbon yang dihasilkan akan memiliki struktur yang teratur dan saling berikatan. Hal ini ditandai dengan adanya perbedaan yang signifikan antara konsentrasi atom hidrogen yang diukur dalam aspalin-resin dan kokas yang terbentuk. Rasio karbon dan hidrogen meningkat dari 8-10 menjadi 20-24 pada kokas. Karakter amorf ini, jika dikombinasikan dengan pengotor yang memiliki konsentrasi tinggi, membuat kokas yang dihasilkan dari senyawa aspalin-resin cocok untuk beberapa aplikasi khusus.

Saat ini, pengembangan terhadap kokas petroleum yang lebih ramah lingkungan telah gencar dilakukan, mengingat ketersediaan Petroleum Coke yang melimpah. *Green petroleum coke* sendiri telah lama digunakan dalam manufaktur anoda karbon untuk digunakan dalam industri aluminium dan baja. Untuk jenis kokas yang lain, dalam hal ini memiliki aplikasi yang terbatas dalam industri metalurgi dan pembangkit listrik dikarenakan kandungan sulfur yang sangat tinggi (3-8%). Kandungan sulfur yang tinggi sangat tidak dibutuhkan karena masalah polusi udara (karena pembentukan  $\text{SO}_2$ ) dan



## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

kemungkinan kontaminasi sulfur pada proses manufaktur baja dan aluminium. (Kumar, M ; Singh, A K ; Singh, T N, 1996)

Kokas minyak bumi dapat dikategorikan sebagai *GreenCoke* dan *Calcined Petroleum Coke (CPC)*. Produk awal dari proses coking yang disebut *Green petroleum coke* digunakan sebagai bahan bakar dalam proses gasifikasi dan metalurgi. Selain itu, *Green petroleum coke* juga digunakan sebagai bahan baku untuk memproduksi kokas minyak bumi yang terkalsinasi. *Calcined Petroleum Coke (CPC)* diproduksi pemanasan *Green petroleum coke* dengan suhu yang lebih tinggi (1200-1350°C). Penggunaan utama kokas yang terkalsinasi adalah dalam membuat anoda karbon untuk industri baja dan aluminium. Kegunaan lain dari produk ini adalah untuk membuat elektroda grafit untuk EAF, titanium dioksida, plastik polikarbonat, baja, batu bata karbon tahan api untuk blast furnace, dan bahan untuk perlindungan katodik pipa. (Ellis dan Paul, 2000a; EC, 2003)

*Green petroleum coke* dapat diproses lebih lanjut untuk membuat *calcined coke*. Proses pemanasan *green petroleum coke* dalam kiln dengan temperatur tinggi sekitar 1200 – 1350 °C untuk menghilangkan *moisture*, mengurangi *volatile matter*, dan menambah kepadatan material. Hasil produknya (*Calcined coke*) memiliki kadar karbon yang hampir murni dan memiliki konduktivitas listrik yang sangat tinggi. Umumnya *calcined petroleum coke* digunakan sebagai bahan untuk anoda dalam industri peleburan aluminium. Sekitar 75% dari *petroleum coke* yang diproduksi saat ini digunakan sebagai bahan bakar sedangkan sisanya dikalsinasi untuk digunakan dalam industri aluminium atau diberikan perlakuan untuk digunakan sebagai kokas metalurgi dalam pembuatan baja. Pada jumlah yang relatif kecil, *green petroleum coke* juga berubah menjadi elektroda grafit dan produk grafit lainnya. (Stockman, Lorne; Turnbull, David; Kretzmann, Stephen, 2013)



## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

---

*Calcined Petroleum Coke (CPC)* adalah produk kalsinasi dari *green petroleum coke*. Kokas ini adalah produk dari unit Coker pada kilang minyak mentah. *CPC* digunakan untuk membuat anoda untuk industri peleburan aluminium, baja, dan titanium. *Green petroleum coke* harus memiliki kandungan logam yang cukup rendah agar dapat digunakan sebagai bahan anoda. *Green petroleum coke* dengan kandungan logam yang rendah ini disebut sebagai kokas kelas anoda. *Green petroleum coke* dengan kandungan logam terlalu tinggi tidak akan dikalsinasi dan akan digunakan langsung untuk pembakaran. (Rohani, Aliasghar; Sharifi, Khashayar; Golpasha, Rahmatollah, 2014)

Proses kalsinasi bertujuan untuk menghilangkan kelembaban, mengurangi sulfur sampai kurang dari 0.4%, meningkatkan kepadatan struktur kokas, meningkatkan kekuatan fisik, dan meningkatkan konduktivitas listrik pada kokas. Ketika *green petroleum coke* dikalsinasi, pengurangan kadar sulfur terjadi pada temperatur 500 sampai 1000°C. Pemanasan lebih lanjut pada temperatur 1200 sampai 1400°C menyebabkan dehidrogenasi, desulfurisasi sebagian, dan penyusutan struktur kokas. Hasilnya, zat padat ini memiliki kadar hidrogen yang rendah, koefisien ekspansi termal rendah, dan konduktivitas listrik yang baik. Dengan kadar abu dan logam yang rendah, kalsinasi *green petroleum coke* sangat diinginkan untuk digunakan dalam industri peleburan aluminium. Karakteristik fisik dari *green petroleum coke* sangat penting untuk menentukan kesesuaian kokas untuk penggunaan tertentu. Karakteristik fisik mencakup kepadatan, resistivitas dan koefisien ekspansi termal. (A.P.Group, 2007)

**2.1.1 Komposisi *Green petroleum coke*****Tabel 2.1** Komposisi *green petroleum coke* (U.S. Environmental Protection Agency, 2011)

<i>Component</i>	<i>Micronized (% weight)</i>	<i>Trace Metals</i>	<i>Pellet (ppm)</i>	<i>PAHs</i>	<i>Pellet (ppm)</i>	<i>Micronized (ppm)</i>
Carbon	89.8±0.2	Vanadium	1748±268	2-methyl naphthalene	11.5±0	26±0
Hydrogen	4.2±0.7	Silicon	415±464	Benzo[a]pyrene	1.8±0.1	12±1.4
Nitrogen	3.3±0.08	Nickel	343±34	Naphthalene	3.6±0	11±0
Oxygen	1.7±0.4	Aluminium	263±82	1-Methyl naphthalene Dibenzol[g,h,i]perylene	2.9±0.3	11±1.4
Sulfur	1.1±0.06	Iron	263±67	Chrysene	1.2±0.2	10.4±2.3
Ash	0.2±0.05			Phenanthrene	0.99±0.16	9.7±0.4
				Benzo[a]anthracene	0.66±0.04	8±0.3
				Dibenzol[a,h]anthracene	0.58±0.01	7.5±0.6
				Benzo[b]fluoranthene	0.5±0.01	4.2±0.1
				Anthracene	0.57±0.07	3.8±0.1



## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

Green *petroleum coke* mengandung kandungan utama berupa karbon. Komposisi kimia pada *green petroleum coke* tergantung pada komposisi bahan baku minyak bumi pada penyulingan. Pengotor *green petroleum coke* (sebagai contoh susbtansi karbon non karbon) termasuk beberapa sisa hidrokarbon yang tersisa dari pengolahan (disebut sebagai *volatiles matter*), serta beberapa unsur lain seperti nitrogen, sulfur, nikel, vanadium, dan logam berat lainnya. Pengotor ini ada sebagai residu yang mengeras yang tertangkap dalam karbon matriks kokas. Tabel 2.2 menunjukkan informasi mengenai komposisi *green petroleum coke*.

**Tabel 2.2** Komposisi *green petroleum coke* dan *calcined petroleum coke* (U.S. Environmental Protection Agency, 2011)

Composition	Green	Calcined
Carbon	89.58±91.80	98.40
Hydrogen	3.71±5.04	0.14
Oxygen	1.30±2.14	0.02
Nitrogen	0.95±1.20	0.22
Sulfur	1.29±3.42	1.20
Ash (including heavy metals such as nickel and vanadium)	0.19±0.35	0.35
Carbon-Hydrogen Ratio	18:1-24:1	910:1

### 2.1.2 Petroleum Coke Grade

Terdapat berbagai jenis *petroleum coke*, tergantung pada temperatur operasi pemanasan, lama waktu pemanasan, dan kualitas dari bahan baku minyak, salah satu dari beberapa jenis *petroleum coke* dapat diproduksi :

- *Sponge coke*, jenis yang paling umum dari regular-grade *petroleum coke*, digunakan sebagai bahan bakar padat.



## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

Kebanyakan digunakan untuk anode-grade yang tumpul dan hitam, memiliki poros, dan strukturnya amorfus. *Sponge iron* dapat dilihat pada Gambar 2.1.

- *Needle coke*, premium-grade *petroleum coke* yang terbuat dari bahan baku minyak bumi khusus, digunakan dalam pembuatan elektroda grafit berkualitas tinggi untuk industri baja. Tidak digunakan dalam produksi anoda perak, memiliki struktur kristalin *broken needle*, dan secara kimia diproduksi melalui *cross linking* pada kondensasi hidrokarbon aromatic selama reaksi pengkokasan (*coking*).
- *Shot coke*, dihasilkan dari bahan baku minyak bumi, digunakan sebagai bahan bakar, tetapi kurang diinginkan dibandingkan *sponge coke*. Sebagian besar sebagai bahan bakar yang padat, memiliki bentuk bulat dan secara fisik diproduksi melalui pengendapan *asphaltenes* (aspal).
- *Catalyst coke*, karbon diendapkan pada katalis, yang digunakan dalam berbagai proses pemurnian, tetapi tidak dapat dipulihkan dalam bentuk konsentrat. (Andrews, Anthony ; Lattanzio, Richard K., 2013)



Source: John D. Ellison, Shot Coke: Design & Operations, [http://www.fwc.com/publications/tech\\_papers/tail\\_gas/shotcoke.pdf](http://www.fwc.com/publications/tech_papers/tail_gas/shotcoke.pdf).



Source: John D. Ellison, Shot Coke: Design & Operations, [http://www.fwc.com/publications/tech\\_papers/tail\\_gas/shotcoke.pdf](http://www.fwc.com/publications/tech_papers/tail_gas/shotcoke.pdf).

**Gambar 2.1** *Sponge iron* (kiri) dan *shot coke* (kanan)  
(John D Ellison, <http://www.fwc.com/publications/>)





## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

---

### 2.1.3 Proses Pengokasan

Saat ini, terdapat 3 jenis proses pengkokasan, yaitu *delayed*, *fluida*, dan *flexicoking*. Jenis yang paling banyak digunakan adalah *delayed coke*.

#### a) *Delayed Coke*

Produk kokas dari sebuah *delayed coker* diklasifikasikan sebagai *shot*, *sponge* atau *needle coke*, tergantung pada sifat kimia dan fisiknya (S. Birghilla, 2011). *Delayed coking* merupakan sebuah proses *thermal cracking* yang mengubah residu ke produk berupa aliran gas dan konsentrat kokas karbon. Hal ini disebut *delayed coking* karena retak berlangsung di drum kokas, bukan di tungku maupun di reaktor. Pertama, residu tersebut dipanaskan pada *furnace* dan kemudian dimasukkan ke bagian bawah kokas drum. Pada produk yang mengalami retak ringan ditarik pada bagian atas drum dan mengirimnya ke sebuah *fractionator* yang dipisahkan oleh bensin, naphtha, minyak gas, dan produk yang lebih ringan lainnya. Drum di “*de-coked*” melalui proses pemotongan hidrolik atau mekanik. Pada *delayed coking*, salah satu *coking drum* diisi sementara drum *de-coked* kedua dikosongkan. Proses ini pertama kali dikomersialkan pada tahun 1928, *delayed coking* mendominasi kilang minyak di AS yang mengolah minyak mentah berat. Dapat dilihat pada Gambar 2.2.



**Gambar 2.2** *Puget Sound Refinery Unit delayed coking* milik Shell (U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxic, 2011).

b) *Flexy-coking*

*Flexy-coking* merupakan proses *fluidized-bed thermal cracking* kontinyu yang terintegrasi dengan gasifikasi kokas. Adapun *flexy-coking* mengkonversi sebagian besar kokas karbon ke karbon monoksida (CO), yang kemudian dicampur dengan karbon ( $C_2$ ) dan hidrokarbon ringan untuk memproduksi gas bahan bakar berkualitas rendah. Proses ini telah dikomersialisasikan pada 1976.



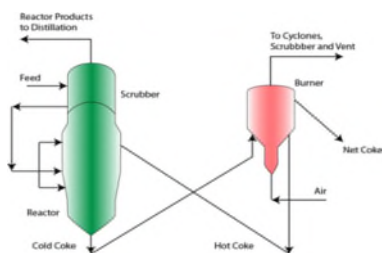
## BAB II TINJAUAN PUSTAKA



**Gambar 2.3** Exxon Mobil *Flexi-coking* unit di Rotterdam, Belanda (Exxon Mobil Research & Engineering Company, 2010)

### c) *Fluid coking*

*Fluid coking*—merupakan sebuah variasi pada *flexi-coking* yang menggunakan pusaran untuk memisahkan kokas. Proses ini telah dikomersialkan pada tahun 1954 (Anthony A. dan Richard, 2013).



**Gambar 2.4** *Fluid coking* system (source: <http://www.nptel.ac.in>)

## 2.2 Sodium Hidroksida (NaOH)

### 2.2.1 Karakteristik NaOH

NaOH atau sering disebut sebagai *caustic soda* atau soda apidapat digunakan untuk meningkatkan pH pada *ballast water*



## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

hingga pH menjadi 12. Pada pH yang tinggi ini telah ditunjukkan untuk menonaktifkan berbagai organisme. Apabila NaOH padat dimasukkan ke dalam air maka akan menyebabkan terionisasinya NaOH menjadi ion  $\text{Na}^+$  (sodium) dan  $\text{OH}^-$  (hidroksida). Saat ini, natrium hidroksida sebagian dihasilkan dari elektrolisis larutan natrium klorida. (Anonim, 2011)

Dalam dunia industri, NaOH banyak digunakan dalam industri pembuatan sabun detergen, industri tekstil, pemurnian minyak bumi, dan pembuatan senyawa natrium lainnya. NaOH sangat mudah larut dalam air dan kelarutannya bersifat eksotermis. Berdasarkan sifatnya yang merupakan basa, NaOH banyak digunakan sebagai bahan pembuat sabun. Dalam industri pembuatan kertas, NaOH digunakan untuk melarutkan lignin yang merupakan “pengotor” selulosa. Bahan baku selulosa yang di peroleh dari serat kayu di kumpulkan dan dilakukan perendaman dalam larutan NaOH agar lignin larut oleh NaOH. Dengan dilarutkannya lignin maka di peroleh selulosa yang baik untuk pembuatan kertas. (Geoff – rayner,2003)

**Tabel 2.3** Karakteristik NaOH

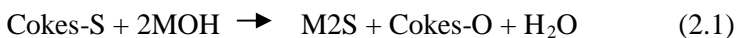
Karakteristik	Nilai
Massa Jenis	2.13 g/cc
Berat Molekul	39.997 g/mol
Panas Fusi	165.012 J/g
Panas Vapor	4375.33 J/g
Kapasitas Panas	1.48761 J/g°C
Titik Lebur	323 °C
Titik Didih	1388 °C
Panas Pembentukan	-425.6 kJ/mol



## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### 2.2.2 NaOH pada Proses Desulfurisasi

Seperti yang kita tahu, sebagian besar sulfur yang terkandung dalam *green petroleum coke* adalah sulfur organik, dengan senyawa yang paling banyak ditemui adalah gugus tiofena ( $C_4H_4S$ ). Untuk memutus ikatan C-S yang terdapat dalam rantai karbon tiofena, seperti *high temperatur calcination*, *hydrodesulfurization*, dan *chemical treatment* dengan logam alkalidapat dilakukan. *Chemical activation of coal with alkali metalcompound* merupakan proses untuk menghilangkan sulfur organikyang terkandung dalam kokas, dimana kokas tadi akan dicampur dengan senyawa alkali seperti NaOH kemudian diberi perlakuan dengan temperatur 300-400°C lalu produknya akan dicuci menggunakan aquades ataupun larutan asam lemah. Reaksi desulfurisasi dengan metode ini adalah sebagai berikut:



Dimana M adalah unsur alkali

Dari percobaan yang telah dilakukan dengan metode ini, penurunan kadar sulfur paling signifikan terjadi pada temperatur 550°C dengan penurunan kadar sulfur mencapai 99,5%. Dibawah temperatur tersebut, senyawa Na-S belum dapat terbentuk dengan sempurna, proses desulfurisasi belum maksimal. Senyawa Na-S nantinya akan terkandung dalam ash. (Lee, Si Hyun ; Choi, C Song, 2000)

Aspek penting dari proses hidrodessulfurisasi dengan bantuan NaOH (sebagai katalis) adalah sangat tingginya kemampuan penghilangan sulfur yang dicapai ketika kokas diresapi dengan NaOH. Hidrogen dapat menyebar dan bereaksi dengan senyawa unsur untuk membentuk  $H_2S$ . Namun untuk  $H_2S$  untuk berdifusi keluar tampaknya sulit karena pori – pori dari kokas tertutup.

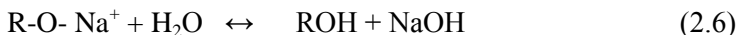
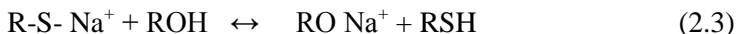


## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

Hal ini memungkinkan bahwa selama peresapan dan pengeringan, yang dianggap sebagai proses aktivasi dari reaksi ini, rantai C-S melemah dan senyawa sulfur reaktif dapat berdifusi menuju permukaan granula dan akan mudah bereaksi dengan hidrogen untuk membentuk  $\text{H}_2\text{S}$ .  $\text{H}_2\text{S}$  yang sekarang terbentuk pada permukaan luar granula, laju reaksinya dapat dibatasi dengan film bukan oleh pori – pori yang terdifusi.

Pengaruh Na dalam proses desulfurisasi juga membantu untuk mengikat sulfur yang ada disaat  $\text{H}_2\text{S}$  berikatan dalam fase gas.  $\text{Na}_2\text{S}$  akan berikatan dalam fase padatan yang terbentuk dari hasil endapan. Endapan  $\text{Na}_2\text{S}$  terbentuk oleh hasil dari proses hidrodessulfurisasi. Ikatan Na-S ini kemungkinan akan menghasilkan pengotor pada kokas.

Berikut tentatif mekanisme yang dapat menjelaskan proses desulfurisasi dari kokas. Besar kemungkinan senyawa sulfur dalam kokas mungkin hadir sebagai sulfida organik dari jenis R-S-R, dimana R bisa menjadi gugus aromatik atau gugus alifatik :



Hal ini memungkinkan bahwa NaOH yang dihasilkan secara in-situ bisa membantu dalam meningkatkan proses desulfurisasi. (George, Zacheria M; Schneider, Linda G, 1982)

### 2.2.3 Pengaruh Variasi Proses Dalam Proses

#### Hidrodessulfurisasi Coke dengan NaOH

Terdapat berbagai parameter yang digunakan untuk divariasikan guna mendapatkan tujuan desulfurisasi yang optimal. Temperatur memberikan peran yang sangat penting pada proses



## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

desulfurisasi. Temperatur yang tinggi dapat menghilangkan sulfur dari kokas. Temperatur tinggi berarti pula tekanan yang tinggi, sehingga perlu diperhatikan ketebalan dinding reaktor apakah telah sesuai atau tidak. Karena apabila tidak, maka reaktor dapat meledak. Untuk perbandingan berat 0.040 pada kisaran temperatur 550 - 850°C selama 2 jam menunjukkan proses desulfurisasi maksimum pada temperatur  $\approx 700^\circ\text{C}$ . Penurunan tingkat penghilangan sulfur pada temperatur  $>700^\circ\text{C}$  mungkin diakibatkan hilangnya struktur kokas atau hilangnya NaOH akibat menguap.

Kedua, rasio berat. Sampel kokas dengan rasio berat NaOH dari 1:100, 1:200, 1:300, 1:400, 1:10, dan 1:20 di hidrodesulfurisasi pada temperatur 700°C. Hasilnya adalah proses desulfurisasi meningkat sebanding dengan peningkatan rasio berat NaOH. Peningkatan cukup pesat dan mencapai tingkat konstan pada rasio 0.040 dengan hasil desulfurisasi mencapai  $\approx 85\%$ . 32% desulfurisasi pada rasio 0 mengacu pada desulfurisasi langsung.

Ketiga, tekanan parsial hidrogen. Desulfurisasi memiliki ketergantungan yang kuat dengan tekanan parsial hidrogen. Efek dari  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , dan  $\text{Li}^+$  pada proses desulfurisasi adalah sama. Sedikit percobaan menunjukkan bahwa efektifitas reagen pada proses desulfurisasi menurun dengan urutan  $\text{NaOH} > \text{LiOH} > \text{KOH}$ . Dengan rasio molar logam/sulfur 0.50, hasil desulfurisasinya masing – masing adalah 88% (NaOH), 61% (LiOH), 53% (KOH). (George, Zacheria M ; Schneider, Linda G, 1982)

## 2.3 Sulfur

### 2.3.1 Sifat Sulfur

Sulfur merupakan unsur yang secara alami ada di bumi. Unsur sulfur berwarna kekuningan. Pada tabel periodic, sulfur terletak pada periode 3, golongan VI A. merupakan katagori elemen poliatomik non metal. Titik leburnya adalah 388,36 K,



## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

temperatur didih 717,8 K, dan massa jenis alpha:  $2.07 \text{ g/cm}^3$ ; beta:  $1.96 \text{ g/cm}^3$ ; gamma:  $1.92 \text{ g/cm}^3$ . Bentuk struktur kristalnya adalah orthorhombic. Apabila dibakar, sulfur mengeluarkan api berwarna biru dalam bentuk sulfur dioksida.



**Gambar 2.5** Sulfur (Boere, R. T, 2001)

Sulfur adalah unsur ketiga (setelah karbon dan hidrogen) dalam fraksi berat minyak. Karena senyawa sulfur adalah bagian dari campuran komposisi yang kompleks dalam bahan baku kokas, interaksi dengan senyawa lain kadang – kadang mempersulit proses identifikasi.

### 2.3.2 Ikatan Sulfur

Sulfur ditemukan dalam bentuk senyawa organik dan inorganik pada batu bara seperti pirit, markasit, dan sulfat (Nukman dan Suharjo Poertadji, 2006). Sulfur merupakan bahan yang stabil dalam senyawa organik batubara dan sering disebut sulfur organik yang tersebar secara merata ke seluruh batubara. Sulfur dalam jumlah sangat kecil dapat berbentuk sebagai sulfat seperti kalsium sulfat atau besi sulfat. Kadar sulfur dalam batu bara bervariasi mulai dari jumlah yang sangat kecil (*traces*) sampai lebih dari 4% (Edy dkk, 1998).

Sulfur organik sangat dominan dalam *green petroleum coke*. Untuk memutus rantai C-S dalam kelompok organik,





## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

---

pemisahan sulfur dapat dicapai dengan beberapa cara yaitu melalui proses kalsinasi pada temperatur tinggi, hidrodesulfurisasi dan perlakuan dengan menggunakan larutan kimia dengan agen yang berbeda dan asam. (Radenovic, 2009)

Telah diidentifikasi bahwa pengotor logam pada kokas antara lain adalah vanadium. Kalsium dan natrium memiliki kekuatan yang kuat sebagai katalis di udara dan kereaktifan  $\text{CO}_2$  dalam kokas. Namun, sulfur adalah pengotor yang paling banyak pada *green petroleum coke*, tetapi efek sulfur pada kereaktifan kokas masih belum sepenuhnya dipahami. Contohnya pada produksi aluminium dan dilaporkan bahwa efek sulfur pada reaktifitas anoda sulit ditentukan karena sulfur dalam anoda berubah – ubah sesuai dengan situasi pengotor anoda. Reaktifitas udara *green petroleum coke* meningkat sementara reaktifitas  $\text{CO}_2$  menurun dengan meningkatnya kadar sulfur dalam *green petroleum coke*.

Pengaruh sulfur pada penghambatan reaktifitas  $\text{CO}_2$  mungkin karena melemahkan katalis natrium dengan membentuk senyawa kompleks nonmobile yang stabil dengan natrium. Sulfur juga bisa menghambat katalis besi dan menyebabkan pengurangan reaktifitas udara kokas dan anoda karbon dengan membentuk sulfida besi. (XIAO, Jin ; DENG, Song-yun ; ZHONG, Qi-fan ; YE, Shao-long, 2014)

Kandungan sulfur pada *green petroleum coke* bervariasi, mulai kurang dari 0,05% sampai lebih dari 10%. Hal ini sangat bergantung pada kandungan sulfur dan sifat bahan baku kokas. Selain itu variabel pada saat proses *coking* juga berpengaruh. Sebagian besar sulfur dalam *green petroleum coke* ada sebagai sulfur organik yang terikat dengan matriks karbon. Beberapa sulfur juga bisa hadir sebagai sulfat dan sulfur pirit, tetapi pada umumnya ini tidak lebih dari 0,02% dari total sulfur dalam *green petroleum coke*. Sulfur organik yang melekat pada *green petroleum coke* hadir dalam berbagai bentuk, salah satunya



## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

sebagai tiofena yang melekat pada kerangka karbon dengan gugus aromatik. Selain itu bisa sebagai sulfur organik yang melekat pada sisi rantai aromatik. (Ibrahim, Hassan ; Monla, Mohammad, 2004)

### 2.4 Desulfurisasi

Desulfurisasi memiliki arti yaitu menghilangkan elemen sulfur. Desulfurisasi biasanya dilakukan pada batubara dan minyak dengan tujuan menghilangkan elemen sulfur pada batu bara dan minyak. Secara umum, proses desulfurisasi pada *green petroleum coke* adalah desorpsi sulfur organik dan penghapusan sulfur organik pada gugus karbon aromatik. Proses desulfurisasi dilakukan dengan temperatur yang tinggi (lebih dari 1100°K). Tapi untuk penghilangan sulfur yang lebih banyak perlu ditambahkan dengan penggunaan bahan kimia, khususnya untuk menghilangkan sulfur organik yang melekat pada rantai karbon, terutama dalam kasus senyawa tiofena ( $C_4H_4S$ ). Sulfur ini memiliki stabilitas yang lebih daripada senyawa sulfur organik lainnya dan jauh lebih sulit dalam proses pereduksiannya.

Gugus senyawa yang paling banyak ditemui dalam *green petroleum coke* adalah senyawa tiofena, yang merupakan senyawa sulfur organik. Banyak eksperimen yang telah dilakukan pada proses desulfurisasi *green petroleum coke* dan sejauh ini beberapa teknik telah diusulkan seperti ekstraksi pelarut, perlakuan dengan bahan kimia, hidrodessulfurisasi, dan desulfurisasi termal.

#### 2.4.1 Mekanisme Desulfurisasi Termal

Desulfurisasi termal adalah proses dimana *green petroleum coke* dipanaskan dalam reaktor yang statis dibawah tekanan atmosfer dalam suasana inert pada temperatur tertentu dan kemudian ditahan pada temperatur tertentu untuk jangka waktu tertentu. Proses ini menjadi proses yang paling menjanjikan untuk desulfurisasi *green petroleum coke*, dan dapat



## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

menjadi satu – satunya apabila teknik lain terbukti sulit atau tidak efisien seperti yang ditemukan dalam *green petroleum cokes* uriah. Temperatur maksimum yang digunakan menentukan sebagian besar jumlah penghilangan sulfur. Kebanyakan senyawa sulfur organik tidak mengalami dekomposisi termal dibawah temperatur 750 K, meskipun beberapa senyawa terurai pada temperatur yang lebih rendah seperti beberapa sulfida yang terurai pada temperatur 530 – 670 K. Efisiensi dalam proses desulfurisasi, bagaimanapun tidak hanya bergantung pada temperatur maksimum yang digunakan pada *green petroleum coke*, tapi juga dipengaruhi oleh faktor – faktor lain termasuk tingkat pemanasan, kondisi gas, dan waktu tahan pada temperatur maksimum. (Ibrahim, Hassan; Monla, Mohammad, 2004)

Pada temperatur sampai 850°C, setiap sulfur yang berada di pori – pori kokas hilang melalui proses sederhana. Retak pada rantai samping yang mengandung sulfur juga bisa terjadi pada temperatur ini dan mengakibatkan hilangnya sulfur. Untuk kokas yang terbuat dari gugus aromatik berlebih, proses penghilangan sulfur terjadi sangat kecil pada temperatur 850°C sampai mendekati temperatur 1300°C. Pada temperatur diatas 1300°C, proses desulfurisasi dapat meningkat drastis. Temperatur ini cukup tinggi untuk mengurangi komposisi senyawa sulfur – hidrokarbon seperti tiofena. Untuk peningkatan temperatur lebih lanjut diatas 1500°C tidak pasti menyebabkan desulfurisasi terjadi lebih besar karena hal ini bergantung juga pada sifat alami kokas. (Edwards, Les Charles; Neyrey, Keith J; Lossius, Lorentz Petter, 2007).

### 2.4.2 Mekanisme Hidrodesulfurisasi

Hidrodesulfurisasi merupakan proses menghilangkan elemen sulfur dengan bantuan air sebagai medianya. Untuk proses desulfurisasi kokas dengan penambahan larutan NaOH, langkah – langkahnya adalah sebagai berikut :

a) Peresapan kokas dengan alkali reagen.



## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

Butiran kokas dengan ukuran 40/60 mesh, dicampur dengan larutan alkali reagen dan diuapkan sampai kering pada temperatur mendekati  $80^{\circ}\text{C}$  dengan pengadukan. Rasio berat alkali reagen dengan berat kokas didefinisikan rasio perbandingan berat, W/R. Alkali reagen yang meresap adalah NaOH 1M. Proses peresapan dan pengeringan pada temperatur yang lebih tinggi atau pada temperatur kamar menghasilkan desulfurisasi yang lebih rendah selama tahap hidrogenasi. Beberapa percobaan juga dilakukan menggunakan alkali reagen yang lain seperti KOH dan LiOH. Peresapan yang terjadi di udara atau atmosfer tidak mempengaruhi tingkat pengurangan sulfur dalam tahap hidrogenasi berikutnya.

### b) Hidrodesulfurisasi.

Kokas yang tercampur dengan reagen (5 gr) dimasukkan ke dalam reaktor pada temperatur kamar, aliran hidrogen dihidupkan, dan tungku dinyalakan. Butuh waktu 30 menit untuk mencapai temperatur yang diinginkan. Laju aliran hidrogen 120 ml, diukur dengan menggunakan outlet yang ada pada reaktor. Sampel dianalisa setiap 5 menit dengan gas kromatografi dan limbah reaktor yang diberi NaOH.

### c) Pencucian untuk menghilangkan dan membersihkan alkali reagen.

Setelah proses hidrodesulfurisasi, kokas dicuci dengan air ( $\approx 5$  gr coke/500 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) pada temperatur  $80^{\circ}\text{C}$  selama 12 jam. Kemudian air dibuang, dan sampel dikeringkan pada temperatur  $100^{\circ}\text{C}$  di udara. Pencucian adalah bagian yang tak terpisahkan pada proses desulfurisasi dengan NaOH yang digunakan untuk peresapan kokas, karena ini merupakan komponen dari proses desulfurisasi yang bisa pulih dengan pencucian dan dapat digunakan untuk reagen pada proses peresapan lebih lanjut. Laju pencucian sangat signifikan namun berbanding terbalik dengan waktu. Kira – kira 50% kokas dari dasar bisa diekstrak dalam waktu 1 jam dan  $\approx 70\text{-}75\%$  dalam 12 jam. Karena sedikit NaOH



## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

yang digunakan dalam percobaan ini bisa mencapai >80% desulfurisasi dan sebagian bagian yang signifikan dari alkali reagen dapat diperoleh kembali dengan pencucian dan dapat digunakan kembali, maka NaOH yang digunakan tampaknya bertindak sebagai katalis dalam proses desulfurisasi.

d) Penentuan sulfur dalam kokas.

Pembakaran temperatur tinggi (ASTM D-3177-75) digunakan secara independen untuk menentukan proses desulfurisasi melalui  $\text{H}_2\text{S}$  dan total penghilangan sulfur. Metode ini dirancang khusus dalam penentuan sulfur dalam batubara dan kokas secara cepat. Langkahnya adalah membakar kokas dalam tungku tabung pada temperatur  $\approx 1000^\circ\text{C}$  dalam aliran oksigen. Oksida sulfur dicampur dengan larutan hidrogen peroksida akan luluh menjadi asam sulfat yang kemudian dititrasi dengan NaOH standar sampai pH 4.5.



Presentase desulfurisasi ditentukan dengan membandingkan presentase sulfur dalam residu dengan sampel awal. Setiap sisa dari senyawa natrium dalam kokas telah terbukti membentuk logam sulfat dan ini tidak terdekomposisi menjadi  $\text{SO}_2$  selama proses pembakaran. Kecuali bila ada pernyataan yang spesifik bahwa pembakaran temperatur tinggi digunakan untuk menentukan sulfur. (George, Zacharia M ; Schneider, Linda G, 1982)

### **2.4.3 Mekanisme Desulfurisasi Termal dan Hidrodesulfurisasi**

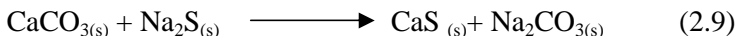
Dengan menggunakan hidrodesulfurisasi, yaitu dengan penambahan alkali metal NaOH dapat menghasilkan reaksi yang reversible. Dimana reaksi reversible atau reaksi bulak-balik tersebut melibatkan unsur sulfur. Reaksi reversible dapat dituliskan sebagai berikut.



## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

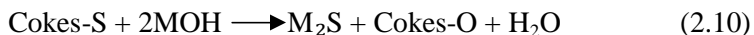


Kemudian untuk mencegah terjadinya reaksi reversible tersebut dengan penambahan batu kapur ( $\text{CaCO}_3$ ), reaksi dapat dituliskan sebagai berikut.



Menurut Abdul tahun 2015, adapun pengaruh penambahan NaOH pada proses sebelum kalsinasi yaitu melalui perendaman selama dua jam bertujuan untuk membuat  $\text{Na}^+$  meresap ke dalam pori-pori *calcined petroleum coke* dan bereaksi mengikat sulfur. NaOH akan bereaksi mengikat sulfur pada temperature kamar. Senyawa alkali merupakan senyawa yang banyak digunakan dalam proses desulfurisasi untuk mengikat sulfur. Senyawa-senyawa alkali yang banyak digunakan adalah NaOH dan KOH. Bahkan pada penelitian sebelumnya, desulfurisasi dengan reagent senyawa alkali NaOH dapat mencapai keberhasilan sebanyak 90 % pada temperature 700 C dengan waktu reaksi selama 1 jam (Ridley, 1969).

Menurut Si Hyun Lee pada tahun 2000 reaksi desulfurisasi pada petroleum coke yang menggunakan alkali metal adalah



Alkali yang digunakan dalam penelitian ini adalah sodium, sehingga produk sulfur lain yang terbentuk adalah  $\text{Na}_2\text{S}$ . Menurut Javad Abbasian pada tahun 1990, saat proses desulfurisasi berlangsung dengan temperatur kerja 900°C, terdapat dua reaksi dari  $\text{CaCO}_3$ , yakni,





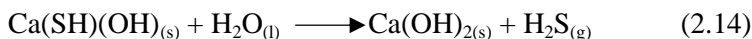
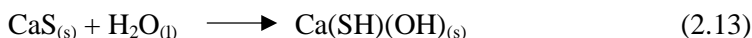
## BAB II TINJAUAN PUSTAKA



Penambahan zat *additive*  $\text{CaCO}_3$  digunakan agar bereaksi dengan produk sulfur yang terbentuk selama proses desulfurisasi. Menurut Javad Abbasian pada tahun 1990, gasifikasi batubara menghasilkan gas mixture yang salah satunya adalah  $\text{H}_2\text{S}$ , dan *limestone* berfungsi sebagai penangkap senyawa tersebut menghasilkan *calcium sulfide* ( $\text{CaS}$ ). Berdasarkan jurnal tersebut, ada kemungkinan proses desulfurisasi ini juga menghasilkan produk sulfur  $\text{H}_2\text{S}$ . Dalam perhitungan termodinamik, didapatkan  $\text{CaCO}_3$  mengalami dekomposisi pada temperatur  $850^\circ\text{C}$ . Oleh karena itu, produk yang terbentuk dalam proses desulfurisasi menggunakan zat *additive*  $\text{CaCO}_3$  adalah  $\text{CaS}$  dan  $\text{CaO}$ .

Menurut Baruah, B.P dkk pada tahun 2007, efisiensi dari proses desulfurisasi kimia tergantung pada ukuran besar butir. Dengan penurunan ukuran butir, desulfurisasi dan demineralisasi meningkat. Semakin kecil ukuran butir maka semakin besar luas permukaan sehingga semakin cepat reaksi yang terjadi, karena peningkatan luas permukaan akan mengakibatkan jumlah bidang sentuh antar partikel menjadi semakin besar, sehingga tumbukan efektif juga semakin sering terjadi.

Menurut Ya-Feng Li tahun 2009,  $\text{CaS}$  ketika dilarutkan di dalam air akan terjadi reaksi berikut,



Menurut Profesor Shakhashiri reaksi  $\text{CaO}$  di dalam air adalah





## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

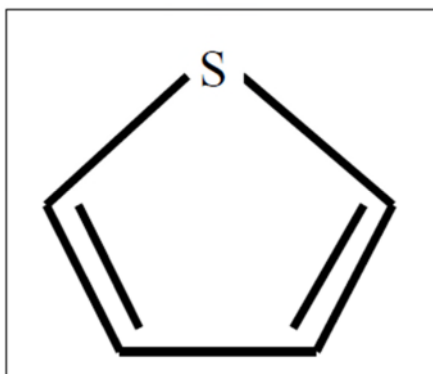
Untuk mengetahui seberapa besar pengurangan kadar sulfur pada proses desulfurisasi, dengan mencari derajat desulfurisasi (dengan satuan persentase). Derajat desulfurisasi bisa didapatkan dengan rumus berikut.

$$\% = \frac{\text{Sulfur Awal} - \text{Sulfur Akhir}}{\text{Sulfur Awal}} \times 100\% \quad (2.16)$$

Pada penelitian yang dilakukan oleh Edwards, Les Charles dkk tahun 2007, untuk kokas yang terbuat atau tersusun dari gugus aromatik berlebih, proses penghilangan sulfur yang terjadi sangat kecil pada temperatur 850°C sampai mendekati temperatur 1300°C. Pada temperatur 1300°C, proses desulfurisasi dapat meningkat drastis. Temperatur ini cukup tinggi untuk mengurangi komposisi senyawa sulfur – hidrokarbon atau sulfur organik seperti Tiofena. Tetapi untuk peningkatan temperatur lebih lanjut diatas 1500°C tidak pasti menyebabkan proses desulfurisasi terjadi lebih besar karena hal ini juga bergantung pada sifat alami kokas tersebut. Sehingga pada temperatur 1300°C sudah cukup efektif dalam memutus ikatan sulfur organik.

Selain temperatur, holding time juga berpengaruh terhadap derajat desulfurisasi *calcined petroleum coke*. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Wira tahun 2015, semakin lama waktu holding yang diberikan, maka derajat desulfurisasi pada *calcined petroleum coke* semakin meningkat. Hal tersebut karena ikatan sulfur pada *calcined petroleum coke* semakin banyak yang terurai. Dengan terurainya sulfur menyebabkan semakin mudahnya ikatan dengan senyawa alkali NaOH. Penambahan waktu holding time pada proses desulfurisasi meningkatkan daya serap sulfur selama proses terjadi. Waktu pembakaran yang efektif dilakukan adalah holding selama 6 jam. Struktur kimia dari Tiofena dapat dilihat pada Gambar 4.3.





**Gambar 2.6** Struktur kimia tiofena

dan menurut Si Hyun Lee (1999) salah satu cara untuk memutus ikatan C-S pada sulfur organik yang terkandung di dalam *calcined petroleum coke* menggunakan *chemical treathment* dengan metal alkali.

Sulfur organik yang melekat pada *CPC* hadir dalam berbagai bentuk, salah satunya sebagai Tiofena yang melekat pada kerangka karbon dengan gugus Aromatik. Selain itu bisa sebagai sulfur organik yang melekat pada sisi rantai Aromatik. (Ibrahim, Hassan ; Monla, Mohammad, 2004).

Perhitungan *yield* produk berfungsi untuk mengetahui seberapa efisien proses desulfurisasi menggunakan *rotary autoclave*. *Yield* berfokus pada persentase berat akhir terhadap berat awal *CPC*. Persentase *yield* dituliskan berdasarkan rumus di bawah ini:

$$yield = \frac{massa\ akhir}{massa\ awal} \times 100\% \quad (2.17)$$

### 2.4.4 Tujuan Proses Desulfurisasi

*Green petroleum coke* telah menjadi komoditi berharga, mengingat *green petroleum coke* hanya residu/hasil samping dari



## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

penyulingan minyak bumi. Permintaan terhadap kokas dengan kadar sulfur rendah berkualitas tinggi terus meningkat. Saat ini, semakin banyak kokas dengan kadar sulfur tinggi diproduksi, yang artinya dimana kadar sulfur tersebut berkurang sampai tingkat yang bisa diterima atau dihilangkan semuanya, tentunya dengan batasan pengetatan kadar emisi sulfur oksida terhadap lingkungan. Proses desulfurisasi *green petroleum coke* melibatkan desorpsi umum sulfur anorganik yang hadir dalam pori – pori kokas atau pada permukaan kokas, dan pembagian serta penghapusan sulfur organik yang melekat pada rangka karbon aromatik. Teknik desulfurisasi secara umum seperti dibawah ini:

- a. *Solvent extraction*
- b. *Chemical treatment*
- c. *Thermal desulphurization*
- d. *Desulphurization in an oxidizing atmosphere*
- e. *Desulphurization in an atmosphere of sulphur-bearing gas*
- f. *Desulphurization in an atmosphere of hydrocarbon gases*
- g. *Hydrodesulphurization*

(Rohani, Aliasghar; Sharifi, Khashayar; Golpasha, Rahmatollah, 2014)

Hilangnya sulfur selama proses kalsinasi *green petroleum coke* biasanya disebut sebagai desulfurisasi yang diakibatkan oleh temperatur. Banyak makalah yang telah membahas hal ini, dan diketahui hilangnya sulfur akan meningkat saat temperatur kalsinasi meningkat. Proses desulfurisasi meningkatkan mikro porositas dari kokas dan efek sifat negatif seperti kepadatan dan reaktifitas. (Edwards, Les Charles ; Neyrey, Keith J ; Lossius, Lorentz Petter, 2007)



## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### 2.5 Kajian Mengenai Penelitian Petroleum Coke

Pada tahun 1996, M Kumar dkk melakukan desulfurisasi *coking coke* dengan *NaOH leaching*, dari penelitian tersebut di dapatkan bahwa *Carbonization* dari *coking coal* pada temperatur 1300°C dapat mengurangi kandungan sulfur lebih dari 50%. Kandungan total sulfur dari *coking coal* dan *coke* semakin jauh berkurang dengan meningkatnya temperatur dan lama waktu *leaching* dan Kokas lebih resistant terhadap pengurangan kadar sulfur di bandingkan dengan batubara.

Pada tahun 1999, Si Hyun Lee dkk melakukan penelitian tentang *Chemical activation of high sulfur petroleum cokes by alkali metal compound*. Dari penelitian tersebut didapatkan bahwadengan metode ini penurunan kadar sulfur organik dalam kokas petroleum dapat dicapai dengan menggunakan logam alkali sebagai *chemical activation*. Pada proses ini, kokas dan senyawa alkali akan dicampur dan dipanaskan dalam keadaan inert pada temperatur 550°C. Dengan metode ini, dapat dicapai penurunan kadar sulfur hingga 99.5%.

Pada tahun 2004, Hasan Al Haj dkk melakukan penelitian tentang efek meningkatnya waktu tahan pada proses desulfurisasi termal pada *green petroleum coke* di dapatkan bahwa desulfurisasi efektif pada *green petroleum coke* dapat dicapai dengan cara perlakuan termal dengan suhu 1700K dengan meningkatkan waktu tahan untuk 180 menit, sekaligus dalam waktu yang sama menghindari efek buruk dari perlakuan panas pada temperatur yang lebih tinggi untuk keefektifan proses desulfurisasi.

Pada tahun 2007, Les Charles E dkk melakukan penelitian tentang kalsinasi dan desulfurisasi anoda pada industri alumunium di dapatkan bahwa salah satu konsekuensi paling merusak dari desulfurisasi selama kalsinasi adalah peningkatan terjadinya anoda baking. Peristiwa tersebut diyakini penyebab gangguan pada ikatan karbon- belerang selama kalsinasi dan



## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

penyebab tidak stabilnya struktur. Untuk meminimalkan efek negative dari desulfurisasi, *coke calciners* harus menghindari tingkat kalsinasi kokas yang tinggi. Tingkat kalsinasi biasanya ditetapkan oleh spesifikasi *real density*, *specific electrical resistivity* and *Lc*. Selain itu calciners harus memahami perilaku kokas yang akan didesfurisasi untuk menghindari "over-kalsinasi".

Pada tahun 2015, M.Asnawi melakukan penelitian desulfurisasi *CPC* menggunakan reactor kecil. Dari penelitian tersebut didapatkan bahwa semakin meningkatnya temperatur kerja yang digunakan dalam proses desulfurisasi, kadar sulfur pada *CPC* semakin kecil. Kadar sulfur paling kecil terdapat pada *CPC* dengan perlakuan temperatur 1300°C yaitu 0,325% S. dan juga semakin meningkatnya temperatur kerja yang digunakan dalam proses desulfurisasi, kadar karbon pada *CPC* semakin besar. Kadar karbon paling besar terdapat pada *CPC* dengan perlakuan temperatur 1300°C yaitu 94% C. Pada temperatur kerja yang digunakan pada proses desulfurisasi tersebut belum cukup untuk memutus ikatan kimia sulfur organik pada *CPC*.

Pada tahun 2015, Wira melakukan penelitian tentang desulfurisasi *CPC* dengan variable holding time pada temperatur 1300°C didapatkan semakin lama waktu holding pada proses desulfurisasi penurunan kadar sulfur pada sampel semakin banyak. Waktu pembakaran efektif pada proses desulfurisasi *CPC* terdapat pada waktu holding 6 jam dan semakin lama waktu holding yang diberikan, maka ikatan sulfur pada *CPC* semakin banyak terurai dan berikatan dengan senyawa alkali NaOH.

Berdasarkan penelitian dari Ruth Y.P pada tahun 2016 yang melakukan penelitian variasi molaritas NaOH pada proses desulfurisasi terhadap *CPC*. Berdasarkan penelitian yang dilakukannya, pertama, semakin tinggi molaritas NaOH pada perendaman *CPC* kemampuan desulfurisasi pada *CPC* semakin meningkat, dengan presentase sulfur dan derajat desulfurisasi



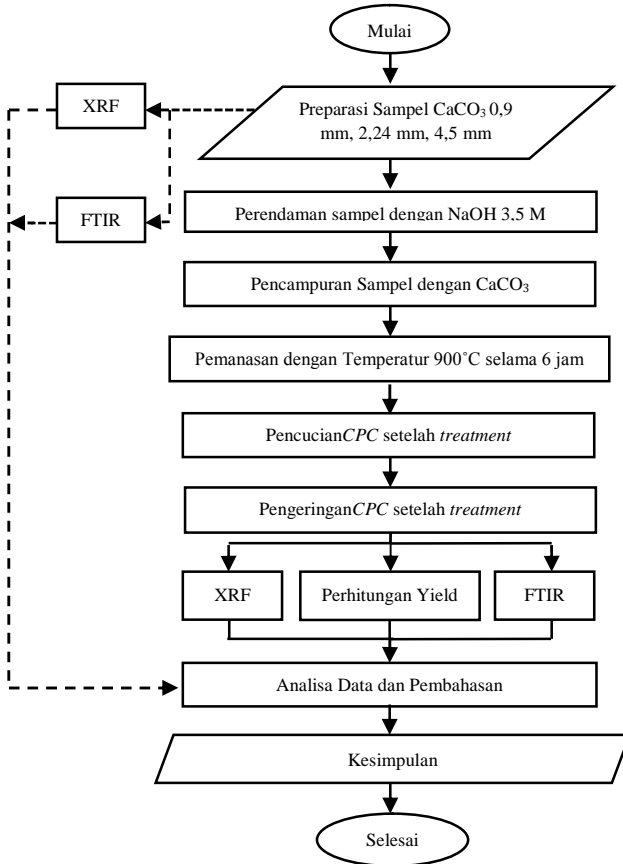
## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

---

tertinggi adalah perendaman NaOH 3.5M pada *CPC* dengan kadar sulfur 0.2134% dan presentase penurunan kadar sulfur sebesar 40.14%. Kedua, semakin tinggi molaritas NaOH juga akan menaikkan kadar karbon pada *CPC*, yaitu pada molaritas NaOH 3.5M menaikkan kadar karbon sampai 98.225%.

## BAB III METODOLOGI PENELITIAN

### 3.1 Diagram Alir Penelitian



**Gambar 3.1** Diagram alir metode penelitian



## BAB III METODOLOGI PENELITIAN

---

### 3.2 Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah:

**1. *Calcined Petroleum Coke (CPC)***

Petroleum coke yang digunakan dalam penelitian ini adalah *petroleum coke* yang sudah terkalsinasi berasal dari Dumai, Riau dengan kandungan sulfur sebesar 0.357%.

**2. Natrium Hidroksida (NaOH)**

Larutan Natrium Hidroksida yang digunakan adalah NaOH 3,5 M.

**3. *Demineralisation Water***

*Demineralisation Water* digunakan dalam proses pencucian *calcined petroleum coke* setelah proses pemanasan.

**4. Kalsium Karbonat ( $\text{CaCO}_3$ )**

$\text{CaCO}_3$  yang digunakan memiliki kandungan Ca lebih dari 29% dengan ukuran butir 0,9 ; 2,24 ; 4,5 (mm).

### 3.3 Peralatan Penelitian

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

**1. Reaktor *Rotary Autoclave***

Peralatan utama dalam penelitian ini, dimana pemanasan dengan temperatur 900°C.

**2. Tumbukan**

Digunakan untuk menghancurkan butiran sampel dan butiran  $\text{CaCO}_3$  ke ukuran yang diinginkan.

**3. *Screener***

Digunakan untuk menghomogenkan ukuran sampel, yakni ukuran 200 mesh.

**4. Termokopel**

Digunakan untuk mengukur temperatur kerja di dalam reaktor.



**5. Sarung tangan**

Digunakan sebagai salah satu perlengkapan K3 pada penelitian sehingga terhindar dari panas tungku dan bahan kimia berbahaya.

**6. Helm *safety***

Digunakan sebagai salah satu perlengkapan K3 untuk melindungi kepala dan wajah.

**7. Baju *safety***

Baju safety digunakan sebagai salah satu perlengkapan K3 saat dilakukan proses desulfurisasi.

**8. *Masker***

Digunakan sebagai salah satu perlengkapan K3 untuk mencegah terhirupnya komponen berbahaya ke dalam tubuh.

**9. *Kacamata Safety***

Kacamata Safety digunakan sebagai salah satu perlengkapan K3 untuk melindungi mata.

**10. Mesin FTIR**

Mesin uji yang digunakan untuk pengujian ikatan kimia dan gugus fungsi dalam petroleum coke saat pengujian *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FT-IR).

**11. Mesin XRF**

Mesin uji yang digunakan untuk mengetahui kandungan unsur dalam petroleum coke.

**12. Mesin EDX**

Mesin uji yang digunakan untuk mengetahui kandungan unsur dalam  $\text{CaCO}_3$ .

**13. Bak**

Sebagai wadah dari larutan NaOH yang digunakan.

**14. Blower**

Alat yang menghembuskan udara untuk menaikkan tekanan pada burner reaktor.





## BAB III METODOLOGI PENELITIAN

---

### 3.4 Pelaksanaan Penelitian

Alur pelaksanaan dalam penelitian ini adalah:

#### 3.4.1 Preparasi sampel

*Calcined Petroleum coke* di tumbuk dan dilakukan pengayakan dengan ukuran butir 200 mesh serta  $\text{CaCO}_3$  dengan ukuran butir 20, 50, 100 dan 200 mesh. Kemudian diuji dengan XRF dan FTIR untuk mengetahui kandungan unsur awal seperti kandungan Sulfur, Karbon, serta mengetahui ikatan kimia dan gugus fungsi pada *calcined petroleum coke*.

#### 3.4.2 Perendaman NaOH

*Calcined Petroleum coke* dari proses pemanasan direndam pada larutan NaOH 3,5 M. Hal ini bertujuan untuk menghilangkan sulfur organik pada *calcined petroleum coke*. Adanya reaksi antara *calcined petroleum coke* dan NaOH mengakibatkan putusannya rantai ikatan antara unsur C dengan S.

#### 3.4.3 Proses pemanasan

*Calcined Petroleum coke* dipanaskan pada temperatur  $900^\circ\text{C}$  selama 6 jam yang bertujuan untuk menghilangkan sulfur anorganik dan organik.

#### 3.4.4 Pencucian

Setelah proses pemanasan, dilakukan proses pencucian. Bertujuan untuk menghilangkan sisa – sisa sulfur pada proses pemanasan. Serta memilih  $\text{CaCO}_3$  dari *calcined petroleum coke*.

#### 3.4.5 Pengeringan

Proses pengeringan ini bertujuan agar *calcined petroleum coke* yang telah terdesulfurisasi siap digunakan.

#### 3.4.6 Karakterisasi

Pengujian karakterisasi yang dilakukan terhadap *calcined petroleum coke* adalah sebagai berikut :



### a) **XRF**

XRF merupakan pengujian yang bertujuan untuk mengetahui jumlah unsur terutama unsur sulfur dan karbon yang terdapat pada sampel.

### b) **Uji *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FT-IR)**

*Fourier Transform Infrared* memiliki tujuan untuk mengetahui ikatan kimia dan gugus fungsi yang terkandung pada sampel (dalam hal ini *petroleum coke*) sebelum dan sesudah proses desulfurisasi dilakukan. Prinsip kerja FTIR adalah mengukur transmitan atau absorban suatu sampel sebagai fungsi panjang gelombang.

### c) **Perhitungan *Yield***

Perhitungan *yield* merupakan penurunan persen massa yang terfokus pada persentase berat akhir terhadap berat awal. Penurunan massa dapat terjadi karena terbakarnya sampel, terbuang saat penyaringan, maupun *human error*.

## 3.5 Rancangan Penelitian

Rancangan penelitian tertera seperti pada Tabel 3.1

**Tabel 3.1** Rancangan Penelitian

Variasi Ukuran Butir (mm)	XRF		<i>Yield</i>
	Kadar Sulfur (%)	Kadar Karbon (%)	
0,9			
2,24			
4,5			



*(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)*

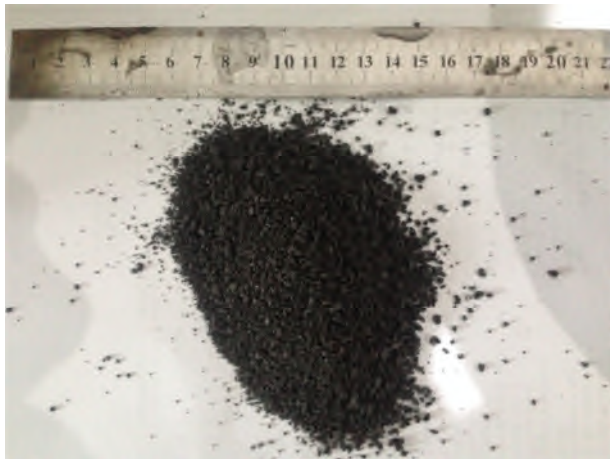
## BAB IV

### ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

#### 4.1 Karakteristik Material Dasar

##### 4.1.1 *Calcined Petroleum Coke (CPC)*

Pada penelitian ini *CPC* atau *calcined petroleum coke* yang digunakan berasal dari Dumai, Riau. Karakterisasi pertama menggunakan pengamatan visual, adapun karakterisasi visual mengenai *CPC* dapat ditunjukkan pada gambar di bawah ini :



**Gambar 4.1** *Calcined Petroleum Coke (CPC)*

*CPC* yang digunakan dari Dumai, Riau, awalnya masih dalam bentuk bongkahan atau balok, dan pada penelitian ini *CPC* yang digunakan adalah *CPC* dalam bentuk serbuk ukuran 200 mesh (0,074 mm). Pembentukan dari bongkahan atau balok menjadi serbuk dilakukan dengan cara penumbukkan menggunakan mortar baja sehingga menjadi serbuk yang belum homogen, setelah itu dilakukan *sieving* sebesar 200 mesh dengan alat *screener*, sehingga dihasilkan *CPC* yang memiliki ukuran



#### BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

serbuk 200 mesh (homogen). Pengambilan *CPC* pada *stock yard* dilakukan untuk *sampling* dan sampel eksperimen. *Sampling* ini bertujuan untuk membuat ukuran pada *CPC* agar homogen yang dapat mewakili keseluruhan dari *CPC* yang tersedia. Adapun standar preparasi sampel yang digunakan pada teknik *sampling* dan preparasi sampel ini adalah ASTM E 877-03.

Berdasarkan pengamatan secara visual, *CPC* memiliki karakteristik hitam yang menunjukkan kadar karbon sebagai unsur dominan. Akan tetapi unsur lainnya juga terkandung dalam *CPC*, seperti sulfur. Oleh karena itu *CPC* perlu diuji menggunakan XRF (*X-Ray Fluorescence*) guna mengetahui unsur-unsur yang terkandung sehingga hanya dapat diketahui secara kuantitatif. Instrumen XRF yang digunakan adalah model Delta Premium 511407. Berdasarkan pengujian XRF, didapatkan informasi sebagai berikut.

**Tabel 4.1** Komposisi *CPC* non treatment

Elemen	Kadar (%)
C	97,85
Fe	0,49
S	0,357
Ca	0,2
K	0,022
Si	0,019
Ni	0,015
Al	0,009

Berdasarkan Tabel 4.1, didapatkan bahwa kadar karbon awal sebesar 97,85% dan kadar sulfur awal sebesar 0,357%. Kadar sulfur dan karbon ini yang menjadi acuan dasar untuk menghitung derajat desulfurisasi dan kualitas *CPC* dari karbon yang terkandung antara *CPC* tanpa *treatment* dengan *CPC* dengan *treatment*.



### 4.1.2 Kalsium Karbonat ( $\text{CaCO}_3$ )

Batu kapur *limestone* atau kalsium karbonat yang digunakan pada penelitian berasal dari Rembang, Jawa Tengah. Gambar batu kapur *limestone* ditunjukkan pada Gambar 4.2.



**Gambar 4.2** Batu kapur *limestone*

Secara visual, batu kapur *limestone* terlihat memiliki warna lebih putih berbeda dengan batu kapur *dolomite* yang memiliki warna kecoklatan. Kedua batu kapur tersebut sangat jauh berbeda, dari segi fisik maupun kandungannya. Hal ini batu kapur *limestone* memiliki tekstur yang terlihat *white glossy* atau berkilau dan cenderung keras, dibandingkan dengan *dolomite* bertekstur kecoklatan dan mudah lapuk. Pada segi kandungan, batu kapur *limestone* memiliki kalsium (Ca) yang tinggi, hal itu juga terlihat dari teksturnya. Tidak seperti *dolomite*, *limestone* memiliki sangat minim kandungan magnesium (Mg).

Unsur kalsium (Ca) akan berikatan dengan produk sulfur seperti  $\text{H}_2\text{S}$  dan  $\text{Na}_2\text{S}$  dalam proses desulfurisasi, dimana hal itu untuk mencegah terjadinya reaksi reversible. Reaksi irreversible dapat dilihat pada persamaan (2.9).



#### BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

Untuk mengetahui ratio dan berat kalsium dan sulfur yang digunakan dalam penelitian ini, semua bahan dasar harus diketahui semua unsurnya termasuk batu kapur, terutama kalsium (Ca) secara kuantitatif. Pengujian untuk mengetahui komposisi menggunakan pengujian XRF, hal tersebut sama pada pengujian bahan dasar *CPC*. Berikut adalah hasil pengujian XRF pada batu kapur *limestone*.

**Tabel 4.2** Komposisi *limestone*

Elemen	Kadar (%)
C	70,626
Ca	29,3
Fe	0,046
S	0,018
Sb	0,0039
Cd	0,0028

Berdasarkan perhitungan *mass balance* secara stokiometri, didapatkan hasil ratio yang digunakan untuk proses desulfurisasi antara kalsium dan sulfur yaitu 1 : 0,5. Sehingga berat batu kapur pada ratio tersebut adalah 21 gram.

Batu kapur *limestone* kemudian ditumbuk menggunakan mortar baja dan *hammer*. Setelah itu hasil tumbukkan di *sieving* menggunakan *vibratory sieve*. Untuk mendapatkan ukuran butir batu kapur *limestone* ( $\text{CaCO}_3$ ) yang homogen. Variabel yang digunakan pada penelitian yaitu ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  0,9 ; 2,24 ; 4,5 (mm). Dengan ukuran *CPC* yaitu 200 mesh atau 0,074 mm. Perbedaan ukuran antara  $\text{CaCO}_3$  dengan *CPC* sangat jauh, hal ini agar saat pemisahan setelah *treatment* lebih mudah dan aman sehingga meminimalisir unsur kalsium (Ca) yang tercampur pada *CPC*.



**Tabel 4.3** Variabel ukuran butir *limestone* ( $\text{CaCO}_3$ )

Ukuran Butir <i>Limestone</i>	Ukuran Butir <i>CPC</i>
0,9 mm	0,074 mm
2,24 mm	0,074 mm
4,5 mm	0,074 mm

### 4.2 Pengaruh Ukuran Butir Kalsium Karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) Terhadap Kadar Sulfur Produk

Setelah proses desulfurisasi, sampel hasil *CPC* dengan variabel ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  0,9 mm, 2,24 mm, dan 4,5 mm, diuji dengan pengujian XRF. Hal ini untuk mengetahui data perubahan kadar sulfur pada proses desulfurisasi. Pengujian ini dilakukan pada sampel yang telah disiapkan, yaitu *CPC* tanpa *treatment*, *CPC* dengan  $\text{CaCO}_3$  ukuran 0,9 mm, *CPC* dengan  $\text{CaCO}_3$  ukuran 2,24 mm, dan *CPC* dengan  $\text{CaCO}_3$  ukuran 4,5 mm. Dimana masing-masing memiliki preparasi yang sama, yaitu perendaman *CPC* dengan  $\text{NaOH}$  3,5 M, lalu pengeringan dengan *microwave*. Proses desulfurisasi dilakukan pada temperatur  $900^\circ\text{C}$  selama 6 jam. Pada saat setelah *treatment*, sampel dipisahkan antara *CPC* dengan  $\text{CaCO}_3$  dengan ayakan. Oleh karena itu, ukuran butir *CPC* dan  $\text{CaCO}_3$  berbeda. Berikut adalah hasil uji XRF pada *CPC* dengan variabel bebas yaitu ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  0,9 mm,  $\text{CaCO}_3$  2,24 mm, dan  $\text{CaCO}_3$  4,5 mm.

**Tabel 4.4** Hasil pengujian XRF untuk variabel ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  dan tanpa *treatment*

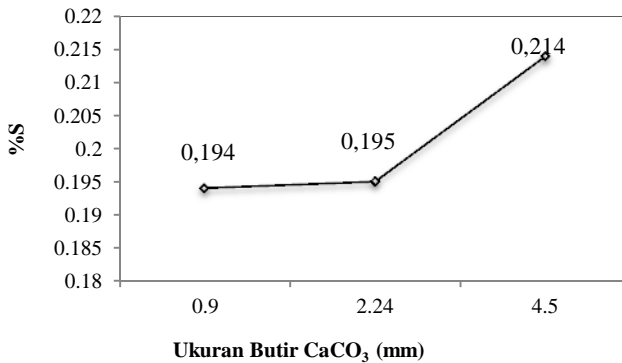
Variabel Ukuran Butir $\text{CaCO}_3$ (mm)	S (%)
Tanpa <i>treatment</i>	0,357
0,9	0,194
2,24	0,195
4,5	0,214





#### BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

Dari Tabel 4.4, kadar sulfur hasil proses desulfurisasi dapat dilihat dalam bentuk grafik. Berikut gambar yang menunjukkan grafik kadar sulfur.



**Gambar 4.3** Grafik hubungan antara variabel ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  dengan persentase sulfur pada CPC

Berdasarkan Tabel 4.4, dapat diketahui bahwa pada proses desulfurisasi dengan ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  0,9 mm persentase sulfur adalah 0,194%, pada ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  2,24 mm persentase sulfur adalah 0,195%, pada ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  4,5 mm persentase sulfur adalah 0,214%. Berdasarkan hal tersebut dapat disimpulkan bahwa semakin kecil ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  maka semakin besar penurunan kadar sulfur. Dengan penurunan ukuran butir, desulfurisasi dan demineralisasi meningkat. Semakin kecil ukuran butir maka semakin besar luas permukaan sehingga semakin cepat reaksi yang terjadi, karena peningkatan luas permukaan akan mengakibatkan jumlah bidang sentuh antar partikel menjadi semakin besar, sehingga tumbukan efektif juga semakin sering terjadi.

Penggunaan metode desulfurisasi secara termal dan *chemical treatment* secara bersamaan dapat meningkatkan proses



#### BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

---

desulfurisasi. Alkali metal yang digunakan dalam penelitian ini adalah sodium, sehingga produk sulfur lain yang terbentuk adalah  $\text{Na}_2\text{S}$ . Saat proses desulfurisasi berlangsung dengan temperatur kerja  $900^\circ\text{C}$ , terdapat dua reaksi dari  $\text{CaCO}_3$  yaitu pada reaksi pada persamaan (2.11) dan (2.12).

Penambahan zat *additive*  $\text{CaCO}_3$  digunakan agar bereaksi dengan produk sulfur yang terbentuk selama proses desulfurisasi. Dalam perhitungan termodinamik, didapatkan  $\text{CaCO}_3$  mengalami dekomposisi pada temperatur  $850^\circ\text{C}$ . Oleh karena itu, produk yang terbentuk dalam proses desulfurisasi menggunakan zat *additive*  $\text{CaCO}_3$  adalah  $\text{CaS}$  dan  $\text{CaO}$ . Berdasarkan perhitungan energy gibbs,  $\text{CaCO}_3$  dapat bereaksi dengan  $\text{Na}_2\text{S}$  membentuk  $\text{CaS}$ . Energi Gibbs reaksi antara  $\text{CaCO}_3$  dengan  $\text{Na}_2\text{S}$  pada temperatur  $900^\circ\text{C}$  sesuai perhitungan adalah  $-41067,43 \text{ J/mol}$ . Energi Gibbs dekomposisi  $\text{CaCO}_3$  menjadi  $\text{CaO}$  pada temperatur  $900^\circ\text{C}$  yaitu  $-8369,9 \text{ J/mol}$ . Jika fraksi *limestone* terlalu banyak, maka kalsium lebih banyak ditemukan dalam bentuk  $\text{CaO}$ . Sehingga sulfur yang terkandung di dalam *limestone* itu sendiri berkemungkinan bercampur dengan butiran *CPC*.

$\text{CaO}$  dan  $\text{CaS}$  merupakan *by-product* yang terbentuk. *By-product* didapatkan saat *sieving* pada *vibratory sieve (screener)* yang tidak lolos. Karena ukuran butir *CPC* dalam proses desulfurisasi yaitu 200 mesh atau  $0,074 \text{ mm}$  sedangkan ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  lebih besar dari *CPC* yaitu  $0,9 ; 2,24 ; 4,5 \text{ (mm)}$ . Sehingga  $\text{CaCO}_3$  yang ukurannya lebih besar dari 200 mesh atau  $0,074 \text{ mm}$  tidak lolos dari *screener*. Butiran yang tidak lolos atau terperangkap kemudian dilarutkan ke dalam air demineralisasi. Kemudian setelah dilarutkan dan diaduk, larutan terasa hangat setelah kurang lebih 5 menit. Kemudian dilakukan pengujian pH menggunakan kertas indikator pH. Berdasarkan kertas indikator pH, pH larutan menunjukkan angka 13 yang menandakan larutan tersebut bersifat basa. Hal ini menunjukkan hal yang sama pada



#### BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

literatur yaitu pada reaksi persamaan (2.13) dan (2.14). Ketika CaS dilarutkan dalam air akan menghasilkan  $\text{Ca(OH)}_2$ , dimana  $\text{Ca(OH)}_2$  adalah senyawa dengan sifat basa. Sehingga, dapat di simpulkan CaS terbentuk dalam proses desulfurisasi ini.

Berdasarkan persamaan (2.15), ketika *lime* bercampur dengan air akan terbentuk terbentuk *calcium hydroxide* atau yang biasa disebut sebagai *slaked lime*. Sehingga dapat disimpulkan bahwa senyawa kalsium yang terbentuk dalam proses desulfurisasi menggunakan  $\text{CaCO}_3$  ini dapat berupa CaS dan CaO.

Untuk mengetahui seberapa besar pengurangan kadar sulfur pada proses desulfurisasi, yaitu dengan mencari derajat desulfurisasi (satuan persentase). Derajat desulfurisasi bisa didapatkan dengan rumus pada persamaan (2.16).

Rumus tersebut berdasarkan kadar sulfur akhir terhadap kadar sulfur awal. Dengan menggunakan rumus tersebut, didapatkan persentase pengurangan kadar sulfur untuk setiap variasi ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  pada CPC, berikut pada Tabel 4.5.

**Tabel 4.5** Persentase penurunan kadar sulfur

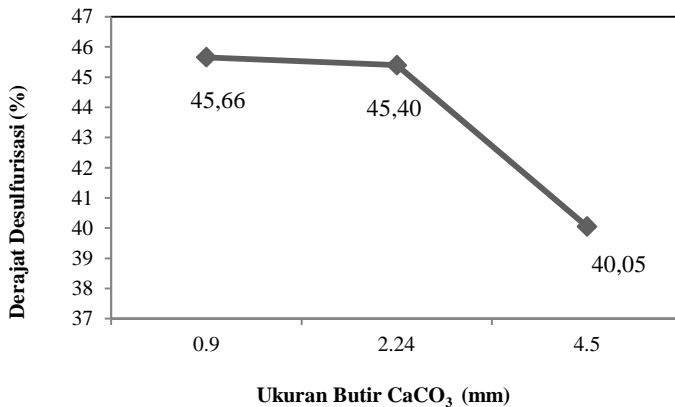
<b>Variabel Ukuran Butir <math>\text{CaCO}_3</math> (mm)</b>	<b>%S</b>	<b>% Derajat Desulfurisasi</b>
0,9	0,194	45,66
2,24	0,195	45,40
4,5	0,214	40,05

Berdasarkan Gambar 4.5, derajat desulfurisasi pada variabel ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  0,9 mm yaitu sebesar 45,66%. Pada ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  2,24 mm memiliki derajat desulfurisasi sebesar 45,40%, dan pada ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  memiliki derajat desulfurisasi sebesar 40,05%. Tren derajat desulfurisasi juga akan



## BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

sama dengan tren kadar sulfur, yaitu semakin kecil ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  semakin besar derajat desulfurisasi.



**Gambar 4.4** Grafik hubungan antara ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  dengan derajat desulfurisasi.

Dengan persentase pengurangan sulfur dari penelitian ini 45,66%, hal ini cukup bagus mengingat temperatur yang digunakan selama proses desulfurisasi tidak terlalu tinggi. Hal ini dikarenakan temperatur yang dibutuhkan selama proses desulfurisasi sudah cukup untuk memutus ikatan sulfur organik pada *CPC*. Hal tersebut sudah sesuai dengan literatur yang mengatakan bahwa, untuk kokas yang terbuat atau tersusun dari gugus aromatik berlebih, proses penghilangan sulfur yang terjadi sangat kecil pada temperatur 850°C sampai mendekati temperatur 1300°C. Pada temperatur 1300°C, proses desulfurisasi dapat meningkat drastis. Temperatur ini cukup tinggi untuk mengurangi komposisi senyawa sulfur – hidrokarbon atau sulfur organik seperti Tiofena. Tetapi untuk peningkatan temperatur lebih lanjut diatas 1500°C tidak pasti menyebabkan proses desulfurisasi terjadi lebih besar karena hal ini juga bergantung pada sifat alami



## BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

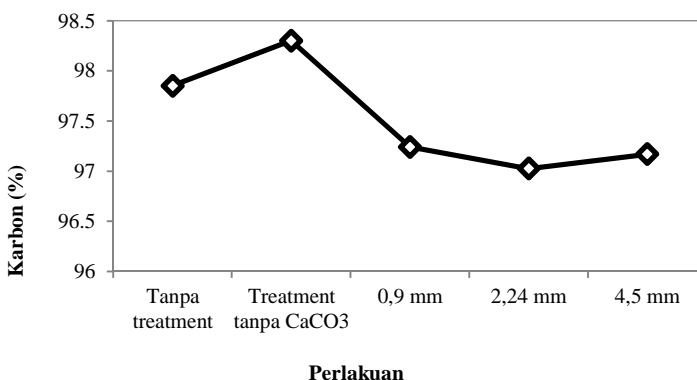
kokas tersebut. Sehingga pada temperatur 1300°C sudah cukup efektif dalam memutus ikatan sulfur organik.

### 4.3 Pengaruh Ukuran Butir Kalsium Karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) Terhadap Kadar Karbon Produk

Setelah fungsi dari desulfurisasi dilakukan, yaitu penurunan kadar sulfur pada *CPC*. Maka cara selanjutnya untuk meningkatkan kualitas dari *CPC* dengan menaikkan kadar utamanya yaitu unsur karbon. Karena fungsi dari *CPC* tersebut adalah sebagai bahan bakar, sehingga semakin banyak unsur karbonnya semakin berkualitas juga bahan bakarnya, yaitu *CPC*. Berikut adalah tabel kadar karbon hasil dari proses desulfurisasi.

**Tabel 4.6** Kadar karbon produk setiap *treatment*

<i>Treatment</i>	Kadar Karbon (%)
Tanpa <i>treatment</i>	97,85
<i>Treatment</i> tanpa $\text{CaCO}_3$	98,13
0,9 mm	97,241
2,24 mm	97,026
4,5 mm	97,169



**Gambar 4.5** Grafik kadar karbon setiap *treatment*



Berdasarkan Tabel 4.6 dan Gambar 4.5, diketahui bahwa kadar karbon yang tertinggi yaitu pada sampel *CPC treatment* tanpa  $\text{CaCO}_3$  yaitu dengan nilai 98,13%. Kadar karbon kedua tertinggi yaitu pada tanpa *treatment* sebesar 97,85%. Lalu kadar karbon dengan variabel ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  0,9 ; 2,24 ; 4,5 (mm) memiliki kadar karbon 97,241 ; 97,026 ; 97,169 (%). Ketiga kadar tersebut memiliki kadar karbon lebih rendah dari tanpa *treatment* dan *treatment* tanpa  $\text{CaCO}_3$ . Hal ini dikarenakan adanya kandungan unsur kalsium yang terkandung di dalam  $\text{CaCO}_3$ . Berdasarkan Tabel 4.2 mengenai komposisi  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  mempunyai kadar awal kalsium yaitu 29,3%. Karena terjadinya dekomposisi  $\text{CaCO}_3$  pada proses desulfurisasi, sehingga memungkinkan unsur kalsium untuk ikut dalam butiran *CPC*. Dengan kata lain semakin banyak jumlah  $\text{CaCO}_3$  maka unsur kalsium yang terkandung dalam *CPC* hasil proses desulfurisasi semakin banyak. Hal tersebut dapat dibuktikan dengan kandungan kalsium dalam hasil *treatment* pada *CPC* variasi penambahan  $\text{CaCO}_3$  yaitu 1,245% pada variasi  $\text{CaCO}_3$  0,9 mm, 1,596% pada variasi  $\text{CaCO}_3$ , dan 0,840% pada variasi  $\text{CaCO}_3$  4,5 mm.

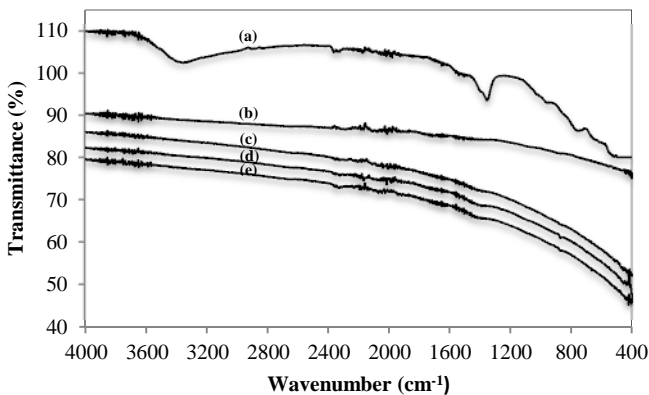
### **4.4 Pengaruh Ukuran Butir Kalsium Karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) Terhadap Ikatan Organik**

Setelah mengetahui secara kuantitatif kadar karbon dan sulfur. Banyak terjadi perubahan ikatan kimia atau organik-nya pada unsur karbon dan sulfur, hal ini dikarenakan dengan adanya perubahan kadar antara sebelum proses desulfurisasi dengan sesudah proses desulfurisasi. Kadar karbon dan sulfur sudah diketahui dengan pengujian XRF. Untuk mengetahui perubahan ikatan organik setelah proses desulfurisasi, kelima sampel dilakukan pengujian *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FT-IR). Sampel yang diujikan yaitu *CPC* tanpa *treatment*, *CPC*



#### BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

*treatment* tanpa  $\text{CaCO}_3$ , dan *CPC* dengan variabel penambahan zat aditif  $\text{CaCO}_3$  dengan ukuran butir 0,9 mm, 2,24 mm, dan 4,5 mm yang sudah melalui proses pemanasan pada temperatur  $900^\circ\text{C}$  dengan *holding* selama 6 jam. Identifikasi dilakukan berdasarkan puncak daerah serapan yang ditunjukkan pada grafik, kemudian dicocokkan berdasarkan *Table of Characteristic IR Absorptions*. Dari pengujian ini, diperoleh sebaran *peak-peak* tertentu yang mempresentasikan gugus fungsi yang menandakan senyawa kimia pada masing-masing *peak*-nya. Berikut adalah grafik hasil pengujian FT-IR



**Gambar 4.6** Grafik hasil pengujian FT-IR pada ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  0,9 ; 2,24 ; dan 4,5 (mm)

Pada grafik hasil pengujian FT-IR, terdapat 5 grafik yaitu grafik A adalah sampel *CPC* tanpa *treatment*, grafik B adalah sampel *CPC treatment* tanpa  $\text{CaCO}_3$ , grafik C adalah *treatment*  $\text{CaCO}_3$  0,9 mm, grafik D adalah *treatment*  $\text{CaCO}_3$  2,24 mm, dan grafik E adalah *treatment*  $\text{CaCO}_3$  4,5 mm. Dapat dilihat puncak daerah serapan pada *CPC treatment* didapatkan nilai puncak *peak* yang tidak terlalu berbeda jauh. Secara langsung dapat diketahui



## BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

hal tersebut mengindikasikan bahwa ikatan organik pada ketiga sampel *treatment* variabel ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  tidak berbeda jauh. Sehingga dari puncak serapan tersebut terlihat bahwa ikatan organik pada ketiga variabel tersebut sama. Berdasarkan grafik pada Gambar 4.6, dapat dianalisa untuk menentukan ikatan kimia dan gugus fungsi. Dituliskan pada Tabel 4.7.

**Tabel 4.7** Analisis daerah serapan dan ikatan organik *CPC* untuk masing-masing variabel ukuran butir  $\text{CaCO}_3$

<i>Treatment</i>	Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ikatan Kimia	Gugus Fungsi	Transmittance (%)
Tanpa <i>Treatment</i>	3351,78	Alkynes	$\text{C}\equiv\text{C-H}$ ; C-H Stretch	82,402
	2363,06	Alkynes	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	85,1
	1354,91	Aromatic Thiophene	$\text{C}_4\text{H}_4\text{-S}$	73,54
	757,78	Aromatics (2- alkyl tiofena)	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S-R-}$ $\text{C}_4\text{H}_4\text{S-R}$	66,2
Tanpa $\text{CaCO}_3$	1559,62	Alkene (Aromatic Ring)	$\text{C}=\text{C}-\text{C}$	68,359
	1541,17			68,295
	1507,59			68,118
	448,32	Aryl Disulfides	S-S	60,433
	439,83			60,088
0,9 mm	2182,23	Alkynes	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	72,372
	422,93	Polysulfides	S-S	45,179
	404,20			45,493
2,24 mm	2015,73	Alkynes	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	70,569
	437,58	Aryl Disulfides	S-S	46,787
4,5 mm	2075,36	Alkynes	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	72,577
	421,31	Polysulfides	S-S	45,781

Berdasarkan Tabel 4.7, analisis yang sudah dicocokkan pada *Table of Characteristic IR Absorptions*, didapatkan sampel *CPC* tanpa *treatment* ditunjukkan pada grafik A yaitu *peak* tertinggi dari *CPC* tanpa *treatment* atau bahan dasar dimiliki oleh gugus *Alkynes* ( $\text{C}\equiv\text{C-H}$ ) dengan *wavenumber* sebesar  $3351,78 \text{ cm}^{-1}$





#### BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

<sup>1</sup> *transmittance* 82,402%. Pada gugus *Alkynes* ini ikatan antar atom karbon memiliki rangkap tiga yang menunjukkan ikatan yang kuat. Setelah itu *peak* kedua tertinggi yaitu gugus *Alkynes* ( $\text{C}\equiv\text{C}$ -) dengan *wavenumber* sebesar  $2363,06\text{ cm}^{-1}$  *transmittance* 85,1%. Terdapat pula *peak* ketiga yaitu gugus *Aromatic Thiophene* ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{-S}$ ) dengan *wavenumber* sebesar  $1354,91\text{ cm}^{-1}$  *transmittance* 73,539%. *Peak* terakhir dimiliki oleh gugus *Aromatics* (2-alkyl tiofena) ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{S-R-C}_4\text{H}_4\text{S-R}$ ) dengan *wavenumber* sebesar  $757,78\text{ cm}^{-1}$  *transmittance* 66,2%. Pada *peak* ketiga menunjukkan adanya gugus *Aromatic Thiophene* yang mana pada penelitian ini bertujuan untuk memutuskan ikatan sulfur organik tersebut yaitu sulfur menempel pada ikatan antar karbon yang kuat pada rantai karbon tersebut.

Kemudian pada *CPC treatment* tanpa  $\text{CaCO}_3$  ditandai grafik B memiliki daerah serapan yaitu  $1559,62\text{ cm}^{-1}$ ;  $1541,17\text{ cm}^{-1}$ ;  $1507,59\text{ cm}^{-1}$  dengan intensitasnya 68%, mengindikasikan ikatan kimia dengan adanya gugus fungsi  $\text{C}=\text{C}$  yaitu *Alkene* (*aromatic ring*). Lalu pada sampel *CPC treatment* tanpa  $\text{CaCO}_3$  mengandung kadar sulfur 0,208%, hal tersebut menandakan adanya puncak daerah serapan sebesar  $448,32\text{ cm}^{-1}$ ;  $439,83\text{ cm}^{-1}$  dengan intensitasnya 60%, menandakan adanya ikatan kimia S-S. Dari hasil proses desulfurisasi, pada Tabel 4.6 sudah tidak ada ikatan C-S, dimana ikatan tersebut terdapat pada sampel *CPC* tanpa *treatment* pada daerah serapan  $1354,91\text{ cm}^{-1}$  dan  $757,78\text{ cm}^{-1}$ . Ikatan C-S menandakan adanya Thiofena.

Pada grafik hasil *CPC* dengan variabel ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  0,9 mm;  $\text{CaCO}_3$  2,24 mm;  $\text{CaCO}_3$  memiliki ikatan antar atom C dengan rangkap tiga, hal tersebut menandakan ikatan yang kuat. Ikatan antar atom C ditandakan pada daerah resapan  $2182,23\text{ cm}^{-1}$  pada ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  0,9 mm, pada ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  2,24 mm yaitu  $2015,73\text{ cm}^{-1}$  dan pada ukuran butir  $\text{CaCO}_3$



## BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

4,5 mm yaitu  $2075,36 \text{ cm}^{-1}$ , menunjukkan ikatan kimia alkuna -  $\text{C}\equiv\text{C}$ -.

Kemudian pada ketiga variabel menunjukkan adanya puncak daerah resapan yaitu  $422,93 \text{ cm}^{-1}$  dan  $404,20 \text{ cm}^{-1}$  untuk ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  0,9 mm, puncak daerah resapan  $437,58 \text{ cm}^{-1}$  untuk ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  2,24 mm, dan puncak daerah resapan  $421,31 \text{ cm}^{-1}$  untuk ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  4,5 mm, hal tersebut menunjukkan adanya ikatan S-S pada semua variasi ukuran butir  $\text{CaCO}_3$ . Jika dilihat dari sampel *CPC treatment* tanpa  $\text{CaCO}_3$  dengan *treatment* variasi  $\text{CaCO}_3$  memiliki kesamaan yaitu ikatan kimia antar sulfur (S-S) tetapi intensitasnya berbeda. Dimana *treatment* tanpa  $\text{CaCO}_3$  memiliki intensitas S-S sebesar 60%, kemudian pada *treatment* dengan variabel  $\text{CaCO}_3$  memiliki intensitas sebesar 45%. Jadi dapat disimpulkan bahwa penambahan  $\text{CaCO}_3$  dapat mengurangi intensitas S-S. Sehingga proses desulfurisasi yang telah dilakukan belum cukup menghilangkan kadar sulfur dan ikatan antar sulfur seluruhnya dalam *CPC*.

### 4.5 Pengaruh Ukuran Butir Kalsium Karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) Terhadap Yield Produk

Perhitungan *yield* produk berfungsi untuk mengetahui seberapa efisien proses desulfurisasi menggunakan *rotary autoclave*. Dengan menggunakan persamaan (2.17), persentase *yield* dapat dilihat pada Tabel 4.8.

**Tabel 4.8** Analisa persentase *yield*

Variabel Ukuran Butir $\text{CaCO}_3$ (mm)	Massa awal (g)	Massa akhir (g)	Yield (%)
0,9	30	26	86
2,24	30	24	80
4,5	30	22	73



#### BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

*Yield* berfokus pada persentase berat akhir terhadap berat awal *CPC*. Adapun Tabel 4.8 menunjukkan persentase *yield* setelah proses desulfurisasi *CPC*. Berdasarkan Tabel 4.8, adapun variabel pertama yaitu ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  0,9 mm didapatkan hasil *yield* sebesar 86%. Pada variabel kedua, ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  2,24 mm didapatkan hasil *yield* sebesar 80%. Pada variabel ketiga, ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  4,5 mm didapatkan hasil *yield* sebesar 73%. Berdasarkan data tersebut, persentase *yield* paling efektif adalah pada variabel ukuran butir 0,9 mm dengan *yield* sebesar 86%, sedangkan persentase *yield* paling rendah adalah pada ukuran butir 4,5 mm dengan *yield* sebesar 73%.

Penurunan massa pada proses desulfurisasi tidak hanya terjadi pada reaktor *rotary autoclave* yang diakibatkan saat proses pembakaran yang memungkinkan terjadi kebocoran. Penurunan massa juga bisa diakibatkan karena terbuangnya *CPC* saat penyaringan dari  $\text{NaOH}$  3,5 M menggunakan kertas saring sehingga banyak *CPC* yang tertinggal pada kertas saring. Adapun sampel *CPC* yang terbuang adalah pada *beaker glass*, dimana *CPC* banyak menempel pada dinding *beaker glass*. Adapun persentase *yield* ini dapat digunakan sebagai patokan pada efektifitas *rotary autoclave*. Berdasarkan ketiga data persentase *yield* tersebut, didapatkan persentase *yield* rata-rata adalah 79,6%.

## **BAB V**

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

#### **5.1 Kesimpulan**

Penelitian desulfurisasi *Calcined Petroleum Coke (CPC)* dengan penambahan  $\text{CaCO}_3$  yang dilakukan, dapat disimpulkan bahwa :

1. Semakin kecil ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  maka kemampuan desulfurisasi pada *CPC* semakin meningkat. Berdasarkan penelitian, persentase sulfur dan derajat desulfurisasi tertinggi adalah pada ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  0,9 mm yaitu kadar sulfur sebesar 0,194% dengan derajat desulfurisasi 45,66%.
2. Penambahan  $\text{CaCO}_3$  tidak terlalu pengaruh pada kehadiran karbon. Kadar karbon tertinggi pada variasi ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  0,9 mm sebesar 97,241%. Nilai tersebut lebih rendah daripada tanpa menggunakan  $\text{CaCO}_3$  yaitu 98,13%, hal ini disebabkan karena ketika menggunakan  $\text{CaCO}_3$ , ada tambahan unsur lain yang terkandung di dalam produk  $\text{CaCO}_3$ .
3. Proses desulfurisasi menggunakan  $\text{CaCO}_3$  dengan variasi ukuran butir 0,9 ; 2,24 ; dan 4,5 (mm) pada temperatur pemanasan  $900^\circ\text{C}$  sudah cukup memutus ikatan kimia antara atom C dan S pada senyawa sulfur organik yang terkandung pada bahan dasar *CPC*.

#### **5.2 Saran**

Adapun saran yang dapat diberikan :

1. Dilakukan pengujian kualitatif dan kuantitatif untuk mengetahui kandungan konsentrasi sulfur yang terlarut pada air sisa pencucian *calcined petroleum coke*.
2. Pencucian dilakukan sampai air terlihat jernih.
3. Saat perendaman, penyaringan dengan kertas saring maupun dengan *screener*, pencucian, dan pengeringan



## BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

---

agar untuk lebih hati-hati karena akan berpengaruh pada efisiensi yang dihitung dengan perhitungan *yield*.

4. Perlu adanya material yang bisa menahan panas sehingga baut dan mur yang digunakan untuk menutup dan mengikat reaktor *rotary autoclave* tidak sekali pakai. Atau jika tidak, model dan dimensi reaktor *rotary autoclave* dirubah agar memudahkan perakitan dan pembongkaran.
5. Perlu adanya *post treatment* untuk meningkatkan % derajat desulfurisasi.

## DAFTAR PUSTAKA

- Abbasian, Javad; Rehmat, Amir; Leppin, Dennis; and D.Banerjee, Daniel. 1989. "Desulfurization of Fuels with Calcium-based Sorbents". *Fuel Processing Technology* (1990) 1-15. **B.V., Amsterdam.**
- A. Radenovic, M. Legin-Kolar, *Strojarstvo*. 2011. "STUDY ON PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF PETROLEUM COKES". **Rom. Journ. Phys.**, Vol. 56, Nos. 7-8, P. 976-982, Bucharest, 2011
- Andrews, Anthony ; Lattanzio, Richard K. 2013. *Petroleum Coke: Industry and Environmental Issues*. **Petroleum Coke: Industry and Environmental Issues** , 2-4.
- Andrews, Anthony ; Lattanzio, Richard K. 2013. *Petroleum Coke: Industry and Environmental Issues*. **Petroleum Coke: Industry and Environmental Issues** , 2-4.
- Edwards, Les Charles ; Neyrey, Keith J ; Lossius, Lorentz Petter. 2007. "A Review of Coke and Anode Desulfurization". **A Review of Coke and Anode Desulfurization**
- Edy Sanwani, Alwi Ibrahim, Arief Sudarsono, Djamhur Sule, Simi Handayani. 1995. **Pencucian Batubara**. Jurusan Teknik Pertambangan ITB, Bandung
- Feng Li, Ya; Shi Xiao, Chuan; Tai Hui, Ru. 2009. "Calcium sulfide (CaS), a donor of hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S): A new antihypertensive drug?". *Medical Hypotheses* (2009) 445-447. **Elsevier: mehy.**
- Ibrahim, Hassan ; Monla, Mohammad. 2004. "The Effect Of Increased Residence Time On The Thermal Desulphurization Of Syrian Petroleum Coke".
- Joseph A. Caruso, Kezhong Zhang, Nicholas J. Schroeck, Benjamin McCoy, dan Shawn P. McElmurry. 2015. "Petroleum Coke in the Urban Environment: A Review of Potential Health Effects. *International*" **Journal of**

**Environmental Research and Public Health.** Vol 12,  
p.6218-6231

Khashayar Sharifi, Aliasghar Rohani, Rahmatollah Golpasha. 2014. "Production and Application of Calcined Coke In Rotary Kilns Calciners". **3rd International Conference on Chemical, Ecology and Environmental Sciences (ICEES'2014)**. Abu Dhabi (UAE)

Kumar, M ; Singh, A K ; Singh, T N. 1996. "Desulphurization Study of Assam Coking Coal by Sodium Hydroxide Leaching". **Desulphurization Study of Assam Coking Coal by Sodium Hydroxide Leaching** , 171.

Lee, Si Hyun; Choi, Cheong Song. 2000. "Chemical activation of high sulfur petroleum cokes by alkali metal compounds". **Fuel Processing Tech. Elsevier Science B.V: fuproc.**

Nukman dan Suharjo Poertadji. 2006. "Pengurangan Kadar Abu dan Sulfur pada Batubara Sub Bituminus dengan Metode Aglomerasi Air-Minyak Sawit". **Jurnal Sains Materi Indonesia**. Vol.7, No. 3, p. 31-36

Rohani, Aliasghar ; Sharifi, Khashayar ; Golpasha, Rahmatollah. (2014). **Calcinations of Petroleum Coke. Calcinations of Petroleum Coke** , 100.

Shakhashiri. 2011. "LIME: CALCIUM OXIDE – CaO". [www.scifun.org](http://www.scifun.org). Chemistry 103-1.

Sorlie, Morten. **Manufactured Carbons – Raw Materials**. Norway : Alcoa Norway ANS.

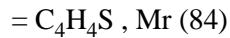
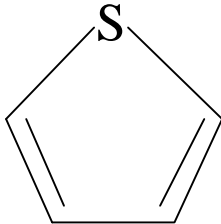
Tim Hilbert. 2010. "Upgrading of Heavy Oils with FLEXICOKING™". **ExxonMobil Research & Engineering Company**.

U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxic. 2011. "Screening-Level Characterization Petroleum Coke Category"; **U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics: Washington, D.C., USA.**

## Lampiran 1

### Stokiometri

Asumsi Petroleum Coke :



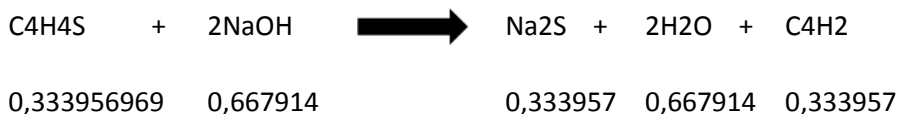
$$\text{Massa} = \text{mol} \times \text{Ar}$$

Kadar sulfur (%)	0,357
Petcoke mass (gr)	30
Sulfur mass (gr)	10,71
Sulfur (mol)	0,333957
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S mass (gr)	28,08912
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S (mol)	0,333957

Unsur	Ar
S	32,07
C	12
H	1
Ca	40,078
O	16

- Sulfur massa (gr) :  $\frac{\text{massa petcoke}}{\text{kadar sulfur}} = \frac{30}{0,357} = 10,71 \text{ gr}$
- Sulfur Mol :  $\frac{\text{massa}}{\text{Ar}} = \frac{10,71}{32,07} = 0,333957 \text{ mol}$
- Petcoke massa (gr) : mol x Ar  
:  $0,333957 \times 84,07 = 28,08912 \text{ gr}$





Mr $\text{CaCO}_3$	100,078
Mass $\text{CaCO}_3$	33,42175
mol Ca	0,333957
Kadar Ca kapur	29,3%

1. Massa  $\text{CaCO}_3$  : mol x Ar  
:  $0,333956969 \times 100,078$   
: 33,42175

Sehingga, variabel kontrol S : Ca yaitu 1 : 1.

Rasio Mol S:Ca	Mass Ca (gram)	Jumlah Kapur (gram)
(1 : 0,5)	6,692163704	22,78648815
(1 : 1)	13,38432741	45,5729763
(1 : 1,5)	20,07649111	68,35946445
Kebutuhan Kapur		136,7189289

## Lampiran 2

### Perhitungan Termodinamika

C4H4S + 2NaOH		→ Na2S·2H2O + C4H2					
Elemen	ΔH 298 (J/mol)		t1	t2		Elemen	ΔS 298 (J/mol K)
C4H4S	34790		298	1173		C4H4S	21,65
NaOH	-425800					NaOH	64,43
Na2S·2H2O	-998000					Na2S·2H2O	120,3
C4H2	464000					C4H2	270
ΔH 298 total	282810					ΔS 298 tot	239,79

Elemen	Cp 298	Cp 1198	Cp/298	Cp/1198	
C4H4S	5265,989449	134432,732	33,696353	199,28	ΔG 298-1198 -33023,8906
NaOH	53075,05374	101767,652	559,54018	616,777	
Na2S·2H2O	43572,77924	184660,85	818,89491	1036,42	
C4H2					

CaCO3		→ CaO + CO2					
Elemen	ΔH 298 (J/mol)		t1	t2		Elemen	ΔS 298 (J/mol K)
CaCO3	-1207430		298	1173		CaCO3	87,99
CaO	-635089					CaO	38,21
CO2	-393500					CO2	213,79
ΔH 298 total	178841					ΔS 298 tot	164,01

Elemen	Cp 298	Cp 1198	Cp/298	Cp/1198	
CaCO3	30151,41053	128023	484,5331222	630,209	ΔG 298-1198 -8369,907063 J/mol
CaO	16541,38737	61163,2	309,8758617	378,038	
CO2	-10803,54522	32171,4	611,2782362	675,623	

CaO + H2S		→ CaS + H2O					
Elemen	ΔH 298 (J/mol)		t1	t2		ΔS 298 (J/mol K)	
CaO	-635089					CaO	38,21
H2S	-20630					H2S	205,8
CaS	-474880					CaS	56,65
H2O	-241840		298	1173		H2O	188,72
ΔH 298 total	-61001					ΔS 298 tot	1,36

Elemen	Cp 298	Cp 1198	Cp/298	Cp/1198	
CaO	16541,38737	61163,18493	309,876	378,038	ΔG 298-1198 -80941,8134 J/mol
H2S	6579,566213	42689,62666	153,399	192,151	
CaS	-40,55752086	45578,34121	56,5155	126,886	
H2O	16610,91344	49919,81199	0,2944	59,9387	

CaCO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	→	CaS	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>		
Elemen	ΔH 298 (J/mol)		t1	t2			ΔS 298 (J/mol K)
CaCO <sub>3</sub>	-1207430		298	1173		CaCO <sub>3</sub>	87,99
H <sub>2</sub> S	-20630					H <sub>2</sub> S	205,8
CaS	-474880					CaS	56,65
H <sub>2</sub> O	-241840					H <sub>2</sub> O	188,72
CO <sub>2</sub>	-393500					CO <sub>2</sub>	213,79
ΔH 298 total	117840					ΔS 298 tot	165,37

Elemen	Cp 298	Cp 1198	Cp/298	Cp/1198		
CaCO <sub>3</sub>	30151,41053	128022,961	484,53312	630,209	ΔG 298-1198	
H <sub>2</sub> S	6579,566213	42689,6267	153,39937	192,151	-89311,7205	J/mol
CaS	-40,55752086	45578,3412	56,515529	126,886		
H <sub>2</sub> O	16610,91344	49919,812	9,2944035	59,9387		
CO <sub>2</sub>	-10803,54522	32171,432	611,27824	675,623		

CaCO3	Na2S	→	CaS	Na2CO3		
Elemen	ΔH 298 (J/mol)		t1	t2		ΔS 298 (J/mol k)
CaCO3	-1207430		298	1173		CaCO3 87,99
Na2S	-370000	298		1173		Na2S 100
CaS	-474880					CaS 56,65
Na2CO3	-1130770					Na2CO3 138,79
ΔH 298 total	-28220					ΔS 298 tot 7,45

Elemen	Cp 298	Cp 723	Cp 1198	Cp/298	Cp/723	Cp/1198	
CaCO3	30151,41053		128023	484,533		630,2087	
Na2S	24222,51807		102068	454,176		574,3042	ΔG 298-1198
CaS	-40,55752086		45578,3	56,5155		126,8865	-41067,431 J/mol
Na2CO3	-7,328219725	62503,65575		138,684	263,841162		
Na2CO3		63091,01659	140622		264,616497	346,8722	

### Lampiran 3

#### Hasil *X-Ray Fluorescence* (XRF)

- Komposisi *CPC* tanpa *treatment*

Elemen	Kadar (%)
C	97,85
Fe	0,49
S	0,357
Ca	0,2
K	0,022
Ni	0,019
Si	0,015
Al	0,009

- Komposisi *CPC treatment* tanpa  $\text{CaCO}_3$

Elemen	Kadar (%)
C	98,13
Fe	0,49
Mg	0,932
S	0,208
Mn	0,144
Ca	0,106

- Komposisi *CPC treatment*  $\text{CaCO}_3$  0,9 mm

Elemen	Kadar (%)
C	97,04
Ca	1,3
Mg	0,878
Fe	0,415
S	0,198
Si	0,241

- Komposisi *CPC treatment*  $\text{CaCO}_3$  2,24 mm

<b>Elemen</b>	<b>Kadar (%)</b>
C	97,026
Ca	1,596
Fe	0,427
S	0,195
Si	0,150
Cr	0,048
Ni	0,0233

- Komposisi *CPC treatment*  $\text{CaCO}_3$  4,5 mm

<b>Elemen</b>	<b>Kadar (%)</b>
C	97,169
Ca	0,840
Mg	0,817
Fe	0,535
Si	0,279
S	0,214
Cr	0,075

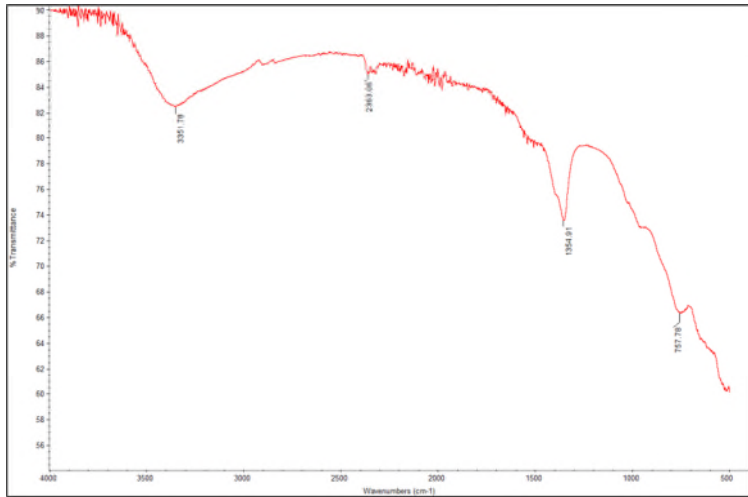
- Komposisi *limestone*

<b>Elemen</b>	<b>Kadar (%)</b>
Ca	29,3
Fe	0,046
S	0,018
Sb	0,0039
Cd	0,0028

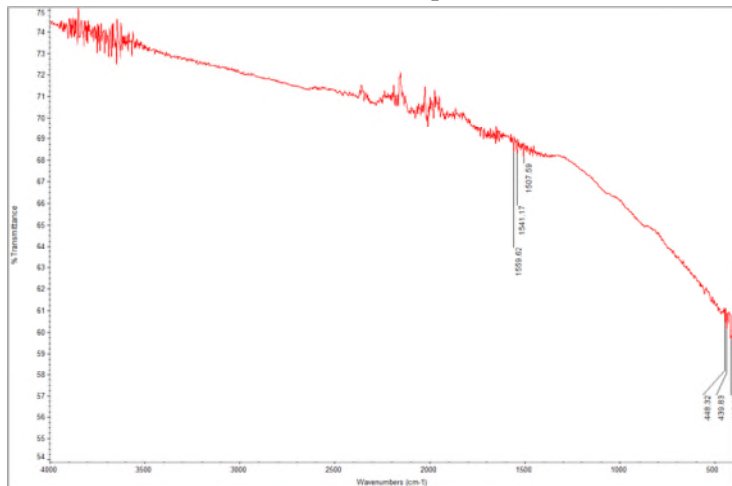
## Lampiran 4

### Hasil *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FT-IR)

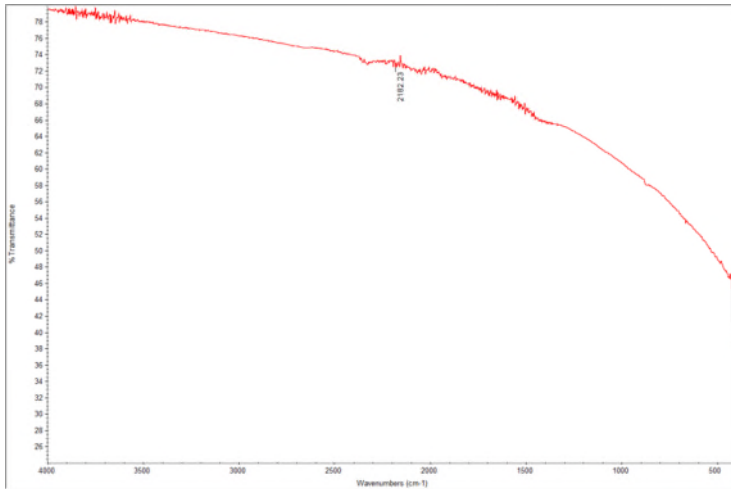
- *Calcined Petroleum Coke*



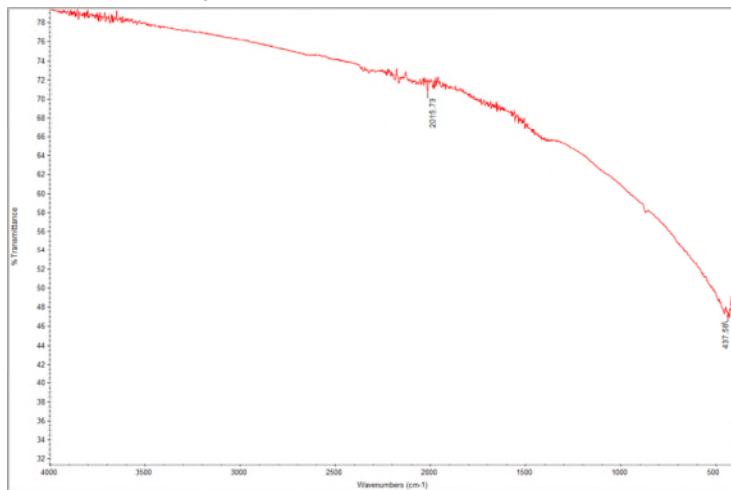
- *Calcined Petroleum Coke tanpa CaCO<sub>3</sub>*



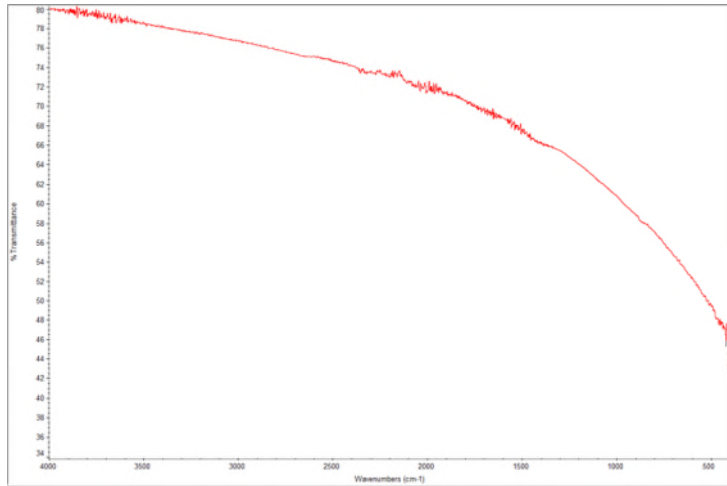
- *Calcined Petroleum Coke* variasi ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  0,9 mm



- *Calcined Petroleum Coke* variasi ukuran butir  $\text{CaCO}_3$  2,24 mm



- *Calcined Petroleum Coke* variasi ukuran butir  
 $\text{CaCO}_3$  4,5 mm





Lampiran 4

Dokumentasi Kegiatan







## **UCAPAN TERIMA KASIH**

1. Allah SWT yang telah tak terhitung memberikan Rahmat, dan Karunia dalam menjalankan kehidupan.
2. Kedua orang tua tercinta, Bapak saya Mujiyanto dan Ibu saya Eti Rosmalia yang senantiasa mendukung, dan mencurahkan perhatian dalam keberhasilan penulis, serta adikku tersayang Vanny Yulviani.
3. Bapak Agung Purniawan selaku ketua Jurusan Teknik Material dan Metalurgi FTI - ITS
4. Sungging Pintowantoro, P.hD. selaku dosen pembimbing tugas akhir yang telah membimbing, memberi banyak ilmu, nasihat, dan memberi arahan dalam penyelesaian tugas akhir ini.
5. Fakhreza Abdul, S.T., M.T., mas Arif Setyawan, mas Mardhyanto, mbak Ruth Y.P, dan mas Iqbal Rasyidi, selaku co-pembimbing, penasehat, dan pembimbing teknis metalurgi ekstraksi.
6. Seluruh Dosen Jurusan Teknik Material dan Metalurgi FTI-ITS yang sudah memberikan banyak ilmu.
7. Annisa Riyanti yang sudah memberikan moril maupun dukungan dan perhatian selama dan sebelum pengerjaan tugas akhir ini.
8. Seluruh Karyawan Jurusan Teknik Material dan Metalurgi FTI – ITS.
9. Mas Dani yang sudah membantu dalam pengujian XRF dan mbak Is yang sudah membantu dalam pengujian FTIR.
10. Laboratorium Pengolahan Mineral dan Material beserta partner Tugas Akhir di bidang metalurgi ekstraksi :

(Narindra selaku partner tugas akhir, Rizki selaku ustad lab, Wasik selaku kapten yang merengkap menjadi juru masak, Cibi yang memberikan efek ‘hujan dan setelahnya’, Hamzah penghuni lab yang paling ‘berbahagia’ dan senang dengan statusnya, Dio selaku teman yang selalu memberikan pelajaran untuk beristagfar dalam berbicara, Rahmania selaku ‘pejuang 45’, dan Kemplo selaku kadep hublu Laboratorium Pengolahan Mineral dan Material).

11. Si kuning yang selalu memberikan kesan dan setia menemani kemana saja
12. ‘Pendekar 757’ yang setia bertahan hidup di rumah dari maba hingga sekarang (Epi, Majdi, Mail, Ihsan, Ici, Doddy, Wasik).
13. Teman – teman seperjuangan sekaligus keluargaku MT15. Tetap Solid Gagah Berani, dan menjadi bebek yang saling setia untuk tantangan masa depan.
14. Mas dan mbak MT09, MT13, MT14 dan adik – adikku MT16 dan MT17 yang saya banggakan. Sukses buat kita semua!
15. Terima kasih alam Indonesia yang senantiasa memberikan penyegaran kepada penulis.

Beserta pihak – pihak yang sudah membantu dan tidak bisa disebutkan satu – persatu, terima kasih atas semua bantuan yang diberikan.

Surabaya, Januari 2017

Penulis

## BIODATA PENULIS



**Donny Pratomo**, laki-laki kelahiran Jakarta, 28 April 1995. Anak pertama dari dua bersaudara pasangan Mujianto dan Eti Rosmalia. Berasal dari Tangerang (Perumnas 2, dekat Sman 8 Tangerang). Hobi kegiatan *sport*, seperti *running*, sepak bola, futsal, *hiking*, dan lain-lain. *Traveller* dan *supermoto addicted*. Riwayat pendidikan yaitu TK Gunung Jati, SDN Parapat, SMPN 1 Tangerang, SMAN 2 Tangerang, dan kuliah di Teknik Material dan Metalurgi Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS). Penulis aktif dalam berbagai kegiatan organisasi kampus, sebagai staff Divisi Inovatif BSO Material Techno Club HMMT FTI-ITS, dan staff Kaderisasi LDJ Ash-Haabul Kahfi Teknik Material dan Metalurgi. Pada organisasi ITS yaitu Tim Cepat Respon Mahasiswa Penanggulangan Bencana (MAHAGANA). Pada tahun selanjutnya aktif sebagai Kepala Departemen Kaderisasi Ash-Haabul Kahfi. Pengalaman kerja praktik pada PT. Pertamina (Persero) RU V Balikpapan, dengan judul laporan “ANALISIS KEBOCORAN PADA *TUBE SIDE E-1-09A1 DESALTER WATER EXCHANGER* PT. PERTAMINA (PERSERO) RU V BALIKPAPAN”. Adapun judul tugas akhir penulis yaitu “STUDI VARIASI UKURAN BUTIR  $\text{CaCO}_3$  PADA PROSES DESULFURISASI KOKAS PETROLEUM YANG TERKALSINASI MENGGUNAKAN REAKTOR *ROTARY AUTOCLAVE*”.

E-mail : donnytomo@gmail.com